#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

(43) 国際公開日 2005 年7 月14 日 (14.07.2005)

**PCT** 

### (10) 国際公開番号 WO 2005/063947 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C10M 101/04, 111/02 // B23Q 11/10, 11/12, (C10M 111/02, 101:02, 101:04, 105:02, 105:32), C10N 30:00, 30:06, 30:10, 40:02, 40:04, 40:08, 40:20, 50:04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019040

(22) 国際出願日: 2004年12月20日(20.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願 2003-430967

2003 年12 月25 日 (25.12.2003) JP 特願2004-046903 2004 年2 月23 日 (23.02.2004) JP

- (71) 出願人/米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須田 聡 (SUDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 横田 秀雄 (YOKOTA, Hideo) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 井比 政則 (IBI, Masanori) [JP/JP]; 〒9500072 新潟

県新潟市竜が島2丁目1番1号新日本石油加工株式 会社内 Niigata (JP).

- (74) 代理人: 長谷川 芳樹、外(HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目 1 0番 6 号銀座 ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### 添付公開書類:

#### 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METALWORKING FLUID

(54) 発明の名称: 金属加工用油剤

(57) **Abstract:** A metalworking fluid containing a triester of glycerol and fatty acids is characterized in that the proportion of oleic acid in the fatty acids is 40-98 mass% relative to the total amount of fatty acids. With this metalworking fluid, a high level of metalworking performance can be attained without using a chlorine-based extreme-pressure additive.

(57)要約: 本発明の金属加工用油剤は、脂肪酸とグリセリンとのトリエステルを含有する金属加工用油剤であって、脂肪酸に占めるオレイン酸の割合が、脂肪酸全量を基準として、40~98質量%であることを特徴とする。本発明の金属加工用油剤によれば、塩素系極圧剤を使用せずに、高水準の加工性能を達成することが可能となる。



WO 2005/063947 1 PCT/JP2004/019040

# 明細書

金属加工用油剤

技術分野

[0001] 本発明は金属加工用油剤に関する。

背景技術

- [0002] 金属加工には、切削加工、研削加工、転造加工、鍛造加工、プレス加工、引き抜き加工、圧延加工などがあり、通常、これらの金属加工は潤滑油剤を用いて行われる。例えば切削・研削加工においては、加工に用いられるドリル、エンドミル、バイト、砥石等の工具の寿命延長や被加工物の表面粗さの向上、並びにそれによる加工能率の向上といった機械加工における生産性の向上を目的として、通常、切削・研削加工用油剤が使用されている。
- [0003] 従来の金属加工用油剤においては、塩素化パラフィンなどの塩素系極圧剤、並びに硫化油脂、ポリサルファイドなどの硫黄系極圧剤が多用されている。特に、シェービング加工、深穴加工(BTA加工、ガンドリル加工)、自動盤加工、ブローチ加工、ネジ転造加工などの難加工又は重加工、あるいはステンレスやインコネルなどの耐熱合金などを被削材とした難加工材加工では、塩素系極圧剤の使用が不可欠とされている。
- [0004] しかし、近時、金属加工用油剤に含まれる塩素系極圧剤の発ガン性、あるいは塩素系廃液の焼却処理に伴うダイオキシンの発生が懸念されており、塩素系極圧剤を使用しない金属加工技術の開発が望まれている。
- [0005] そこで、上記の要求に応える手段の一つとして、塩素系極圧剤を使用しない新規な金属加工用油剤の開発が進められており、例えば、硫黄系極圧剤とスルホネート類とを併用した金属加工用油剤の使用が提案されている(例えば、特許文献1を参照。)。
- [0006] また、その一方で、通常の切削・研削加工における油剤の使用量に比べて1/100 000~1/1000000程度の極微量の油剤を圧縮流体(例えば圧縮空気)と共に加 工物に供給して切削・研削を行う極微量油剤供給方式切削・研削加工方法が開発さ

れている。このシステムでは、圧縮空気による冷却効果が得られ、また極微量の油剤 を用いるために廃棄物量を低減することができ、従って廃棄物の大量排出に伴う環 境への影響も改善することができる(例えば、特許文献2を参照)。

特許文献1:特開平6-158074号公報

特許文献2:WO02/081605号公報

発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、近年、金属加工の分野では加工性能の要求レベルが益々高くなっており、上記特許文献1に記載の油剤を用いた場合であっても十分な加工性能を得ることは容易ではない。また、上記特許文献2に記載の極微量油剤供給方式切削・研削加工方法においても、十分な加工性能を得るための油剤は未だ実現されていない。
- [0008] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、塩素系極圧剤を使用せずに、高水準の加工性能を達成することが可能な金属加工油組成物を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の脂肪酸組成を有するグリセリンのトリエステルを含有せしめた油剤によって上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0010] すなわち、本発明の金属加工用油剤は、脂肪酸とグリセリンとのトリエステルを含有する金属加工用油剤であって、脂肪酸に占めるオレイン酸の割合が、脂肪酸全量を基準として、40~98質量%であることを特徴とする。
- [0011] 本発明の金属加工用油剤は、炭化水素油を更に含有することが好ましく、その場合、トリエステルの含有量が、組成物全量を基準として、1~50質量%であることが好ましい。本発明の金属加工用油剤が上記構成を有すると、塩素系極圧剤を使用しなくても、その加工性能を更に改善することができるようになり、加工効率の向上、工具寿命の向上、並びに取り扱い性の改善をより高水準でバランスよく達成することが可能となる。

- [0012] また、本発明の金属加工用油剤においては、脂肪酸に占めるリノール酸の割合が、脂肪酸全量を基準として、1~60質量%であることが好ましい。このような脂肪酸組成を有するトリエステルを含有せしめることで、加工効率の向上、工具寿命の向上、並びに取り扱い性の改善を更に高水準でバランスよく達成することができるようになる。
- [0013] また、本発明の金属加工用油剤においては、脂肪酸に占める炭素数1~16の脂肪酸の割合が、脂肪酸全量を基準として、0.1~30質量%であることが好ましい。このような脂肪酸組成を有するトリエステルを含有せしめることで、加工効率の向上、工具寿命の向上、並びに取り扱い性の改善を一層高水準でバランスよく達成することができるようになる。
- [0014] また、本発明の金属加工用油剤においては、脂肪酸に占める炭素数6~16の脂肪酸の割合が、脂肪酸全量を基準として、0.1~30質量%であることが好ましい。このような脂肪酸組成を有するトリエステルを含有せしめることで、加工効率の向上、工具寿命の向上、並びに取り扱い性の改善を一層高水準でバランスよく達成することができるようになる。
- [0015] また、本発明の金属加工用油剤は、その取り扱い性をさらに向上できる点から、モノエステル及び/又はジエステルを更に含有することが好ましい。
- [0016] 本発明の金属加工用油剤は、上述のように優れた特性を有するため、切削加工用油剤、研削加工用油剤又は転造加工用油剤として好ましく用いられる。
- [0017] また、本発明の金属加工用油剤は、上述のように優れた特性を有するため、重加工用油剤、難加工用油剤又は難加工材加工用油剤として好ましく用いられる。
- [0018] さらに、本発明の金属加工用油剤は、上述のように優れた特性を有するため、極微量油剤供給式金属加工用油剤として好ましく用いられる。 発明の効果
- [0019] 本発明によれば、塩素系極圧剤を使用せずに、高水準の加工性能を達成することが可能な金属加工油組成物が提供される。 図面の簡単な説明
- [0020] [図1]極微量油剤供給式切削・研削加工方法において好適に用いられる工作機械の

WO 2005/063947 4 PCT/JP2004/019040

一例を示す説明図である。

[図2]切削・研削加工方法において好適に用いられる工作機械の一例を示す説明図である。

[図3]実施例における摺動面用油剤としての特性評価試験に用いられた装置を示す 説明図である。

#### 符号の説明

[0021] 1…ベッド、2…テーブル、3…被加工部材、3b…重鎮、4…A/Cサーボメータ、5 …送りネジ、6…可動治具、7…制御盤、8…制御手段、9…ロードセル、10…支持手段、11…工具、12…給油タンク、13…加工用油剤供給部、14…摺動面用油剤供給部、15…軸受用油剤供給部、16…摺動面、17…軸受部、18…圧縮空気導入部。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0022] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。
- [0023] 本発明の第1実施形態にかかる金属加工用油剤は、脂肪酸とグリセリンとのトリエステルを含有する金属加工用油剤であって、脂肪酸に占めるオレイン酸の割合が、脂肪酸全量を基準として、40~98質量%である金属加工用油剤である。
- [0024] 第1実施形態にかかる金属加工用油剤には、脂肪酸とグリセリンとのトリエステル(以下、単に「トリエステル」という)であって、該脂肪酸中の40~98質量%がオレイン酸であるものが含まれる。かかるトリエステルを用いることによって、加工効率の向上、工具寿命の向上、ならびに取り扱い性を高水準でバランスよく達成することができる。また、当該トリエステルを構成する脂肪酸中のオレイン酸の含有量は、加工効率の向上、工具寿命の向上、ならびに取り扱い性を高水準でバランスよく達成できる点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上であり、また、同様の点から好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下である。
- [0025] なお、本発明に係るトリエステルを構成する脂肪酸(以下、「構成脂肪酸」という)中のオレイン酸の割合や、後述するリノール酸等の割合は、日本油化学会制定の基準油脂分析法2.4.2項「脂肪酸組成」に準拠して測定されるものである。

- [0026] また、本発明に係るトリエステルの構成脂肪酸のうち、オレイン酸以外の脂肪酸としては、加工効率、工具寿命、ならびに取り扱い性を損なわない限り特に制限されないが、好ましくは炭素数6~24の脂肪酸である。炭素数6~24の脂肪酸としては、飽和脂肪酸でもよく、不飽和結合を1~5個有する不飽和脂肪酸でもよい。また、当該脂肪酸は直鎖状、分岐鎖状のいずれであってもよい。さらに、分子内にカルボキシル基(一COOH)以外に水酸基(一OH)を1~3個有していてもよい。このような脂肪酸としては、具体的には、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、ラウロレイン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、ガドレイン酸、エルシン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、リカン酸、アラキドン酸、クルバドン酸等が挙げられる。これらの脂肪酸の中でも、加工効率、工具寿命、ならびに取り扱い性を高水準でバランスよく達成できる点から、リノール酸が好ましく、トリエステルを構成する脂肪酸の1~60質量%(より好ましくは2~50質量%、更に好ましくは4~40質量%)がリノール酸であることがより好ましい。
- [0027] 更に、本発明に係るトリエステルにおいては、加工効率、工具寿命、ならびに取り扱い性を高水準でバランスよく達成できる点で、構成脂肪酸中の0.1~30質量%(より好ましくは0.5~20質量%、更に好ましくは1~10質量%)が炭素数6~16の脂肪酸であることが好ましい。
- [0028] また、本発明に係るトリエステルにおいては、当該トリエステルの総不飽和度は0.3 以下であることが好ましく、0.2以下であることがより好ましい。トリエステルの総不飽和度が0.3より大きくなると、本発明の金属加工油の取り扱い性が悪くなる傾向にある。なお、本発明でいう総不飽和度とは、ポリウレタン用ポリエーテルの代わりにトリエステルを用いる以外はJIS K1557-1970「ポリウレタン用ポリエーテル試験方法」に準じて、同様の装置・操作法により測定される総不飽和度をいう。
- [0029] 本発明に係るトリエステルとしては、構成脂肪酸中のオレイン酸の割合等が上記の 条件を満たすものであれば、合成により得られるものを用いてもよく、或いは当該トリ エステルを含有する植物油等の天然油を用いてもよいが、人体に対する安全性の点 から、植物油等の天然油を用いることが好ましい。かかる植物油としては、菜種油、ひ

WO 2005/063947 6 PCT/JP2004/019040

まわり油、大豆油、トウモロコシ油、キャノーラ油が好ましく、中でもひまわり油及び菜 種油、が特に好ましい。

- [0030] ここで、天然の植物油の多くは総不飽和度が0.3を超えるものであるが、その精製工程で水素化等の処理により総不飽和度を小さくすることが可能である。また、品種改良や遺伝子組み替え技術により総不飽和度の低い植物油を容易に製造することができる。例えば総不飽和度が0.3以下でありかつオレイン酸が70質量%以上のものとして高オレイン酸キャノーラ油等、80質量%以上のものとして高オレイン酸菜種油、高オレイン酸ひまわり油、高オレイン酸大豆油などを例示することができる。
- [0031] 第1実施形態にかかる金属加工用油剤は、上記のトリエステルのみからなるものであってもよいが、加工効率、工具寿命、ならびに取り扱い性を損なわない限り、当該トリエステル以外の基油を併用することができる。かかる基油としては、鉱油、合成油のいずれであってもよく、あるいはこれらの混合物であってもよい。なお、本発明に係るトリエステルの含有量は、取り扱い性の点からは、油剤全量基準で、好ましくは100質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは80質量%以下、更により好ましくは70質量%以下、特に好ましくは60質量%以下である。また、加工効率の向上及び工具寿命の向上の点からは、本発明に係るトリエステルの含有量は、油剤全量基準で、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上、更により好ましくは45質量%以上である。
- [0032] 本発明において使用される鉱油としては、例えば原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理を適宜組み合わせて精製したパラフィン系鉱油又はナフテン系鉱油が挙げられる。
- [0033] また、本発明において使用される合成油としては、具体的には、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、ポリイソブチレン、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、エチレンとプロピレンとのコオリゴマー、エチレンと1-オクテンとのコオリゴマー、エチレンと1-デセンとのコオリゴマー等のポリα-オレフィン又はそれらの水素化物;イソパラフィン;モノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、ポリアルキルベンゼン等のアルキルベンゼン:モノアルキルナフタレン、ジアルキルナフタレン、ポリアルキルナフタレン

WO 2005/063947 7 PCT/JP2004/019040

等のアルキルナフタレン;ジオクチルアジペート、ジー2ーエチルへキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジトリデシルクルタレート等の二塩基酸エステル;トリメリット酸等の三塩基酸エステル;トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール2ーエチルへキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等のポリオールエステル;ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンクリコール、ポリオキシエチレングリコールでフェーアル、ポリオキシエチレングリコールジエーテル、ポリプロピレングリコールモノエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコールジエーテル、ポリプロピレングリコールジエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコールジエーテル、ポリオロピレングリコールジエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコールジエーテル、ポリオロピレングリコールジエーテル、デリプロピレングリコールジエーテル、デリアルキルデフェニルエーテル、ジアルキルデトラフェニルエーテル、モノアルキルトリフェニルエーテル、ジアルキルテトラフェニルエーテル、モノアルキルテトラフェニルエーテル、ジアルキルテトラフェニルエーテル、ペンタフェニルエーテル等のフェニルエーテル;シリコーン油;パーフルオロエーテル等のフルオロエーテル、等が挙げられ、これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

- [0034] 上記の基油の中でも、取り扱い性をさらに向上させる点から、モノエステル及び/ 又はジエステルが好ましく、以下に示すエステル(i) ~ (iii) がより好ましく、(i) 及び(ii i) が更に好ましい。
  - (i) 一価アルコールと一塩基酸とのエステル
  - (ii) 二価アルコールと一塩基酸とのエステル
  - (iii)一価アルコールと二塩基酸とのエステル。
- [0035] エステル(i) 又は(iii)を構成する一価アルコールとしては、通常炭素数1~24、好ましくは1~12、より好ましくは1~8のものが用いられ、このようなアルコールとしては直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものであっても不飽和のものであってもよい。炭素数1~24のアルコールとしては、具体的には例えば、メタノール、エタノール、直鎖状又は分岐状のプロパノール、直鎖状又は分岐状のブタノール、直鎖状又は分岐状のヘキサノール、直鎖状又は分岐状のヘナノール、直鎖状又は分岐状のハプタノール、直鎖状又は分岐状のハナノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のノナノール、直鎖状又は分岐状のノナノ

ール、直鎖状又は分岐状のデカノール、直鎖状又は分岐状のウンデカノール、直鎖 状又は分岐状のドデカノール、直鎖状又は分岐状のトリデカノール、直鎖状又は分 岐状のテトラデカノール、直鎖状又は分岐状のペンタデカノール、直鎖状又は分岐 状のヘキサデカノール、直鎖状又は分岐状のヘプタデカノール、直鎖状又は分岐状 のオクタデカノール、直鎖状又は分岐状のノナデカノール、直鎖状又は分岐状 のオクタデカノール、直鎖状又は分岐状のインナデカノール、直鎖状又は分岐状のイコ サノール、直鎖状又は分岐状のヘンイコサノール、直鎖状又は分岐状のトリコサノー ル、直鎖状又は分岐状のテトラコサノール及びこれらの混合物等が挙げられる。

- [0036] また、エステル(ii)を構成する二価アルコールとしては、具体的には例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール(エチレングリコールの3〜15量体)、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの3〜15量体)、1、3ープロパンジオール、1、2ープロパンジオール、1、3ーブタンジオール、1、4ーブタンジオール、2ーメチルー1、2ープロパンジオール、2ーメチルー1、3ープロパンジオール、1、2ーペンタンジオール、1、3ーペンタンジオール、1、4ーペンタンジオール、1、5ーペンタンジオール、ネオペンチルグリコール等、及びこれらの混合物等が挙げられる。
- [0037] これらの二価アルコールの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール(エチレングリコールの3~10量体)、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの3~10量体)、1,3-プロパンジオール、2-メチルー1,2-プロパンジオール、2-メチルー1,3-プロパンジオール、及びこれらの混合物等が好ましい。
- [0038] また、エステル(i)又は(ii)を構成する一塩基酸としては、通常炭素数2~24の脂肪酸が用いられ、その脂肪酸は直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものでも不飽和のものでもよい。具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、直鎖状又は分岐状のブタン酸、直鎖状又は分岐状のペンタン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタン酸、直鎖状又は分岐状のオクタン酸、直鎖状又は分岐状のカウタン酸、直鎖状又は分岐状のナウタン酸、直鎖状又は分岐状のウンデカン酸、直鎖状又は分岐状のドデカン酸、直鎖状又は分岐状のウンデカン酸、直鎖状又は分岐状のテトラデカン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデカン酸、直鎖状又は分岐状のウンテカン酸、直鎖状又は分岐状のテトラデカン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデカン酸、直鎖状又は分岐

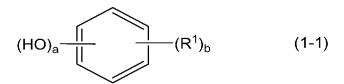
状のヘキサデカン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデカン酸、直鎖状又は分岐状の オクタデカン酸、直鎖状又は分岐状のヒドロキシオクタデカン酸、直鎖状又は分岐状 のノナデカン酸、直鎖状又は分岐状のイコサン酸、直鎖状又は分岐状のヘンイコサ ン酸、直鎖状又は分岐状のドコサン酸、直鎖状又は分岐状のトリコサン酸、直鎖状又 は分岐状のテトラコサン酸等の飽和脂肪酸、アクリル酸、直鎖状又は分岐状のブテン 酸、直鎖状又は分岐状のペンテン酸、直鎖状又は分岐状のヘキセン酸、直鎖状又 は分岐状のヘプテン酸、直鎖状又は分岐状のオクテン酸、直鎖状又は分岐状のノネ ン酸、直鎖状又は分岐状のデセン酸、直鎖状又は分岐状のウンデセン酸、直鎖状又 は分岐状のドデセン酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン酸、直鎖状又は分岐状のテ トラデセン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデセン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデ セン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデセン酸、直鎖状又は分岐状のオクタデセン酸 、直鎖状又は分岐状のヒドロキシオクタデセン酸、直鎖状又は分岐状のノナデセン酸 、直鎖状又は分岐状のイコセン酸、直鎖状又は分岐状のヘンイコセン酸、直鎖状又 は分岐状のドコセン酸、直鎖状又は分岐状のトリコセン酸、直鎖状又は分岐状のテト ラコセン酸等の不飽和脂肪酸、及びこれらの混合物等が挙げられる。これらの中でも 、切削及び研削加工においてより優れた潤滑性が得られ、加工物の仕上げ面精度 の向上と工具刃先の摩耗防止効果をより大きくすることができる等の点から特に炭素 数3~20の飽和脂肪酸、炭素数3~22の不飽和脂肪酸及びこれらの混合物が好ま しく、炭素数4~18の飽和脂肪酸、炭素数4~18の不飽和脂肪酸及びこれらの混合 物がより好ましく、炭素数4~18の不飽和脂肪酸がさらに好ましく、べたつき防止性 の点からは炭素数4~18の飽和脂肪酸がさらに好ましい。

[0039] また、エステル(iii)を構成する二塩基酸としては、炭素数2~16の二塩基酸等が 挙げられる。炭素数2~16の二塩基酸としては、直鎖のものでも分岐のものでもよく、 また飽和のものでも不飽和のものでもよい。具体的には例えば、エタン二酸、プロパ ン二酸、直鎖状又は分岐状のブタン二酸、直鎖状又は分岐状のペンタン二酸、直鎖 状又は分岐状のヘキサン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプタン二酸、直鎖状又は分 岐状のオクタン二酸、直鎖状又は分岐状のノナン二酸、直鎖状又は分岐状のデカン 二酸、直鎖状又は分岐状のウンデカン二酸、直鎖状又は分岐状のドデカン二酸、直 鎖状又は分岐状のトリデカン二酸、直鎖状又は分岐状のテトラデカン二酸、直鎖状 又は分岐状のヘプタデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデカン二酸、直鎖状 又は分岐状のヘキセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプテン二酸、直鎖状又は分岐 状のオクテン二酸、直鎖状又は分岐状のノネン二酸、直鎖状又は分岐状のデセン二 酸、直鎖状又は分岐状のウンデセン二酸、直鎖状又は分岐状のドデセン二酸、直鎖 状又は分岐状のトリデセン二酸、直鎖状又は分岐状のテトラデセン二酸、直鎖 状又は分岐状のヘプタデセン二酸、直鎖状又は分岐状のキサデセン二酸、直鎖状又 は分岐状のヘプタデセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデセン二酸及びこれら の混合物等が挙げられる。

- [0040] なお、エステル(ii)は、二価アルコールの水酸基全てがエステル化された完全エステル(ジエステル)でもよく、水酸基の一部がエステル化されず水酸基のまま残存する部分エステル(モノエステル)でもよい。また、エステル(iii)は、多塩基酸中のカルボキシル基全てがエステル化された完全エステル(ジエステル)でもよく、あるいはカルボキシル基の一部がエステル化されずカルボキシル基のままで残っている部分エステル(モノエステル)であってもよい。
- [0041] 第1実施形態にかかる金属加工用油剤が上記のエステル(i) ~ (iii) を含有する場合、エステル(i) ~ (iii) の含有量の合計は、加工効率の向上及び工具寿命の向上の点から、油剤全量基準で、好ましくは70質量%以下、より好ましくは65質量%以下、更に好ましくは60質量%以下、更により好ましくは55質量%以下である。また、取り扱い性をより改善できる点から、エステル(i) ~ (iii) の含有量の合計は、油剤全量基準で、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上、更により好ましくは40質量%以上である。
- [0042] 第1実施形態にかかる金属加工用油剤は、加工効率の向上及び工具寿命の向上の点から、油性剤を含有することが好ましい。油性剤としては、(A)アルコール、(B)カルボン酸、(C)不飽和カルボン酸の硫化物、(D)下記一般式(1-1)で表される化合物、(E)下記一般式(1-2)で表される化合物、(F)ポリオキシアルキレン化合物、(G)エステル、(H)多価アルコールのハイドロカルビルエーテル、(I)アミンなどを挙げることができる。

[化1]

【化1】



[式(1-1)中、 $R^1$ は炭素数1-30の炭化水素基を表し、aは1-6の整数を表し、bは0-5の整数を表す。]

[化2]

$$(HO)_c$$
  $(R^2)_d$   $(1-2)$ 

[式(1-2)中、 $R^2$ は炭素数1-30の炭化水素基を表し、cは1-6の整数を表し、dは0-5の整数を表す。]

- [0043] (A)アルコールは、1価アルコールでも多価アルコールでもよい。加工効率の向上及び工具寿命の向上の点からは、炭素数1〜40の1価アルコールが好ましく、更に好ましくは炭素数1〜25のアルコールであり、最も好ましくは炭素数8〜18のアルコールである。具体的には、上記基油のエステルを構成するアルコールの例を挙げることができる。これらのアルコールは直鎖状でも分岐を有していてもよく、また飽和でも不飽和でもよいが、べたつき防止性の点から飽和であることが好ましい。
- [0044] (B)カルボン酸は1塩基酸でも多塩基酸でもよい。加工効率の向上及び工具寿命の向上の点から、炭素数1~40の1価のカルボン酸が好ましく、更に好ましくは炭素数5~25のカルボン酸であり、最も好ましくは炭素数5~20のカルボン酸である。具体的には、上記基油としてのエステルを構成するカルボン酸の例を挙げることできる。これらのカルボン酸は、直鎖状でも分岐を有していてもよく、飽和でも不飽和でもよいが、べたつき防止性の点から飽和カルボン酸であることが好ましい。

- [0045] (C)不飽和カルボン酸の硫化物としては、例えば、上記(B)のカルボン酸のうち、 不飽和のものの硫化物を挙げることができる。具体的には例えば、オレイン酸の硫化 物を挙げることができる。
- [0046] (D)上記一般式(1-1)で表される化合物において、R<sup>1</sup>で表される炭素数1~30の 炭化水素基の例としては、例えば炭素数1~30の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数5~7のシクロアルキル基、炭素数6~30のアルキルシクロアルキル基、炭素数2~30の直鎖又は分岐アルケニル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~30のアルキルアリール基、及び炭素数7~30のアリールアルキル基を挙げることができる。これらの中では、炭素数1~30の直鎖又は分岐アルキル基であることが好ましく、更に好ましくは炭素数1~30の直鎖又は分岐アルキル基であり、更に好ましくは炭素数1~10の直鎖又は分岐アルキル基であり、最も好ましくは炭素数1~4の直鎖又は分岐アルキル基である。炭素数1~4の直鎖又は分岐アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐のプロピル基及び直鎖又は分岐のブチル基を挙げることができる。
- [0047] 水酸基の置換位置は任意であるが、2個以上の水酸基を有する場合には隣接する 炭素原子に置換していることが好ましい。aは好ましくは1~3の整数であり、更に好ましくは2である。bは好ましくは0~3の整数であり、更に好ましくは1又は2である。一般式(1-1)で表される化合物の例としては、p-tert-ブチルカテコールを挙げることができる。
- [0048] (E)上記一般式(1-2)で表される化合物において、R<sup>2</sup>で表される炭素数1~30の炭化水素基の例としては、前記一般式(1-1)中のR<sup>1</sup>で表される炭素数1~30の炭化水素基の例と同じものを挙げることができ、また好ましいものの例も同じである。水酸基の置換位置は任意であるが、2個以上の水酸基を有する場合には隣接する炭素原子に置換していることが好ましい。cは好ましくは1~3の整数であり、更に好ましくは2である。dは好ましくは0~3の整数であり、更に好ましくは1又は2である。一般式(1-2)で表される化合物の例としては、2,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレンを挙げることができる。
- [0049] (F)ポリオキシアルキレン化合物としては、例えば下記一般式(1-3)又は(1-4)で

WO 2005/063947 13 PCT/JP2004/019040

表される化合物を挙げることができる。

$$R^{3}O-(R^{4}O) - R^{5}$$
 (1-3)

[式(1-3)中、 $R^3$ 及び $R^5$ は各々独立に水素原子又は炭素数1-30の炭化水素基を表し、 $R^4$ は炭素数2-4のアルキレン基を表し、eは数平均分子量が100-3500となるような整数を表す。]

$$A-[(R^6O)_f-R^7]_g$$
 (1-4)

[式(1-4)中、Aは、水酸基を3~10個有する多価アルコールの水酸基の水素原子の一部又は全てを取り除いた残基を表し、 $R^6$ は炭素数2~4のアルキレン基を表し、 $R^7$ は水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を表し、 $R^7$ は水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を表し、 $R^7$ は水素原子の個数と同じ数を表す。]

- [0050] 上記一般式(1-3)中、R³及びR⁵の少なくとも一方は水素原子であることが好ましい。R³及びR⁵で表される炭素数1~30の炭化水素基としては、例えば上記一般式(1-1)のR¹で表される炭素数1~30の炭化水素基の例と同じものを挙げることができ、また好ましいものの例も同じである。R⁴で表される炭素数2~4のアルキレン基としては、具体的には例えば、エチレン基、プロピレン基(メチルエチレン基)、ブチレン基(エチルエチレン基)を挙げることができる。eは、好ましくは数平均分子量が300~2000となるような整数であり、更好ましくは数平均分子量が500~1500となるような整数である。
- [0051] また、上記一般式(1-4)中、Aを構成する3~10の水酸基を有する多価アルコールの具体例としては、グリセリン、ポリグリセリン(グリセリンの2~4量体、例えば、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン)、トリメチロールアルカン(トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン)及びこれらの2~4量体、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,3,5-ペンタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,3,4-ブタンテトロール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール、イジリトール、タリトール、ズルシトール、アリトールなどの多価アルコール;キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトー

ス、マンノース、ソルボース、セロビオース、マントース、イソマントース、トレハロース、 及びシュクロースなどの糖類を挙げることができる。これらの中でもグリセリン、ポリグリ セリン、トリメチロールアルカン、およびこれらの2〜4量体、ペンタエリスリトール、ジペ ンタエリスリトール、ソルビトール、又はソルビタンが好ましい。

- [0052] R<sup>6</sup>で表される炭素数2〜4のアルキレン基の例としては、上記一般式(1-3)のR<sup>4</sup>で表される炭素数2〜4のアルキレン基の例と同じものを挙げることができる。またR<sup>7</sup>で表される炭素数1〜30の炭化水素基の例としては、前記一般式(1-1)のR<sup>1</sup>で表される炭素数1〜30の炭化水素基の例と同じものを挙げることができ、また好ましいものの例も同じである。g個のR<sup>7</sup>のうち少なくとも一つが水素原子であることが好ましく、全て水素原子であることが更に好ましい。fは、好ましくは数平均分子量が300〜2000となるような整数であり、更に好ましくは数平均分子量が500〜1500となるような整数である。
- [0053] (G)エステルとしては、これを構成するアルコールが1価アルコールでも多価アルコールでもよく、またカルボン酸は一塩基酸でも多塩基酸であってもよいものである。
- [0054] エステルを構成する1価アルコール及び多価アルコールの例としては、基油としてのエステルの説明において例示した1価アルコール及び多価アルコールと同じものを挙げることができる。更に好ましいものについても同じである。またエステルを構成する一塩基酸および多塩基酸の例も前記基油としてのエステルの説明において例示した一塩基酸および多塩基酸と同じものを挙げることができる。更に好ましいものについても同じである。
- [0055] またアルコールとカルボン酸との組み合わせとしては、任意の組み合わせが可能であり、特に限定されるものではないが、例えば、下記の組み合わせを挙げることができる。
  - (G-1)一価アルコールと一塩基酸とのエステル
  - (G-2)多価アルコールと一塩基酸とのエステル
  - (G-3)一価アルコールと多塩基酸とのエステル
  - (G-4)多価アルコールと多塩基酸とのエステル
  - (G-5)一価アルコール、多価アルコールとの混合物と多塩基酸との混合エステル

WO 2005/063947 15 PCT/JP2004/019040

(G-6)多価アルコールと一塩基酸、多塩基酸との混合物との混合エステル (G-7)一価アルコール、多価アルコールとの混合物と一塩基酸、多塩基酸との混合エステル

- [0056] なお、アルコール成分として多価アルコールを用いた場合、多価アルコール中の水酸基全てがエステル化された完全エステルでもよく、あるいは水酸基の一部がエステル化されず水酸基のままで残っている部分エステルでもよい。また、カルボン酸成分として多塩基酸を用いた場合、多塩基酸中のカルボキシル基全てがエステル化された完全エステルでもよく、あるいはカルボキシル基の一部がエステル化されずカルボキシル基のままで残っている部分エステルであってもよい。
- [0057] 油性剤としてのエステルの合計炭素数には特に制限はないが、加工効率の向上及び工具寿命の向上の点から、合計炭素数が7以上のエステルが好ましく、9以上のエステルが更に好ましく、11以上のエステルが最も好ましい。またステインや腐食の発生を増大させない点、並びに有機材料との適合性の点から、合計炭素数が60以下のエステルが好ましく、45以下のエステルがより好ましく、26以下のエステルが更に好ましく、24以下のエステルが一層好ましく、22以下のエステルが最も好ましい。
- [0058] (H) 多価アルコールのハイドロカルビルエーテルを構成する多価アルコールとしては、通常2~10価、好ましくは2~6価のものが用いられる。2~10の多価アルコールとしては、具体的には例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール(エチレングリコールの3~15量体)、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの3~15量体)、1、3一プロパンジオール、1、2一プロパンジオール、1、3ープタンジオール、1、4ーブタンジオール、1、2ープロパンジオール、2ーメチルー1、3ープロパンジオール、1、2ーペンタンジオール、1、3ーペンタンジオール、1、5ーペンタンジオール、ネオペンチルグリコール等の2価アルコール;グリセリン、ポリグリセリン(グリセリンの2~8量体、例えばジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等)、トリメチロールアルカン(トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン等)及びこれらの2~8量体、ペンタエリスリトール及びこれらの2~4量体、1、2、4ーブタントリオール、1、3、5ーペンタントリオール、1、2、6~~キサントリオール、1、2、6

WO 2005/063947 16 PCT/JP2004/019040

3, 4-ブタンテトロール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の多価アルコール;キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、スクロース等の糖類、及びこれらの混合物等が挙げられる。

- [0059] これらの多価アルコールの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリ エチレングリコール(エチレングリコールの3~10量体)、プロピレングリコール、ジプ ロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの3~10量体)、1 ,3-プロパンジオール、2-メチルー1,2-プロパンジオール、2-メチルー1,3-プロ パンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トリメ チロールアルカン(トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン 等)及びこれらの2〜4量体、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1, 2, 4〜 ブタントリオール、1, 3, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3、4-ブタンテトロール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、ア ドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の2~6価の多価アルコール 及びこれらの混合物等が好ましい。さらにより好ましくは、エチレングリコール、プロピ レングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロ ールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、及びこれらの混合物等である。これ らの中でも、加工効率の向上及び工具寿命の向上の点から、グリセリンが最も好まし V10
- [0060] (H)多価アルコールのハイドロカルビルエーテルとしては、上記多価アルコールの水酸基の一部又は全部をハイドロカルビルエーテル化したものが使用できる。加工効率の向上及び工具寿命の向上の点からは、多価アルコールの水酸基の一部をハイドロカルビルエーテル化したもの(部分エーテル化物)が好ましい。ここでいうハイドロカルビル基とは、炭素数1~24のアルキル基、炭素数2~24のアルケニル基、炭素数5~7のシクロアルキル基、炭素数6~11のアルキルシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~18のアリールアルキル基等の炭素数1~24の炭化水素基を表す。

- [0061] 炭素数1~24のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、直鎖又は分枝のペンチル基、直鎖又は分枝のヘキシル基、直鎖又は分枝のヘプチル基、直鎖又は分枝のアシル基、直鎖又は分枝のアシル基、直鎖又は分枝のアシル基、直鎖又は分枝のアシル基、直鎖又は分枝のトリデシル基、直鎖又は分枝のアトラデシル基、直鎖又は分枝のペンタデシル基、直鎖又は分枝のヘオクタデシル基、直鎖又は分枝のイカタデシル基、直鎖又は分枝のノナデシル基、直鎖又は分枝のイカシル基、直鎖又は分枝のイカシル基、直鎖又は分枝のイカシル基、直鎖又は分枝のイカシル基、直鎖又は分枝のイカシル基、直鎖又は分枝のイカシル基、直鎖又は分枝のイカシル基、直鎖又は分枝のトリカシル基等が挙げられる。
- [0062] 炭素数2~24のアルケニル基としては、ビニル基、直鎖又は分枝のプロペニル基、直鎖又は分枝のブテニル基、直鎖又は分枝のペンテニル基、直鎖又は分枝のヘキセニル基、直鎖又は分枝のヘプテニル基、直鎖又は分枝のオクテニル基、直鎖又は分枝のノネニル基、直鎖又は分枝のデセニル基、直鎖又は分枝のウンデセニル基、直鎖又は分枝のドデセニル基、直鎖又は分枝のトリデセニル基、直鎖又は分枝のトラデセニル基、直鎖又は分枝のペンタデセニル基、直鎖又は分枝のヘキサデセニル基、直鎖又は分枝のヘプタデセニル基、直鎖又は分枝のヘクタデセニル基、直鎖又は分枝のハウタデセニル基、直鎖又は分枝のハウタデセニル基、直鎖又は分枝のノナデセニル基、直鎖又は分枝のイコセニル基、直鎖又は分枝のヘンイコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基等が挙げられる。
- [0063] 炭素数5~7のシクロアルキル基としては、シクリペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。炭素数6~11のアルキルシクロアルキル基としては、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルエチルシクロペンチル基(全ての構造異性体を含む。)、ジエチルシクロペンチル基(全ての構造異性体を含む。)、ジエチルシクロペンチル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルンクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルエチルシクロヘキシル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルシクロヘプチル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルシクロヘプチル基(全ての構造異性体を含む。)、メチル

エチルシクロヘプチル基(全ての構造異性体を含む。)、ジエチルシクロヘプチル基(全ての構造異性体を含む。)等が挙げられる。

- [0064] 炭素数6~10のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素数7~18のアルキルアリール基としては、トリル基(全ての構造異性体を含む。)、キシリル基(全ての構造異性体を含む。)、エチルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のプロピルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のペンチルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のペンチルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のペンチルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のヘキシルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のカクチルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のデシルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のデシルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のウンデシルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のウンデシルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のウンデシルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のウンデシルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)等が挙げられる。
- [0065] 炭素数7~12のアリールアルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基(プロピル基の異性体を含む。)フェニルブチル基(ブチル基の異性体を含む。)、フェニルペンチル基(ペンチル基の異性体を含む。)、フェニルヘキシル基(ヘキシル基の異性体を含む。)等が挙げられる。
- [0066] これらの中では、加工効率の向上及び工具寿命の向上の点から、炭素数2~18の 直鎖又は分枝のアルキル基、炭素数2~18の直鎖又は分枝のアルケニル基が好ま しく、炭素数3~12の直鎖又は分枝のアルキル基、オレイル基(オレイルアルコール から水酸基を除いた残基)がより好ましい。
- [0067] (I)アミンとしては、モノアミンが好ましく使用される。モノアミンの炭素数は、好ましくは6~24であり、より好ましくは12~24である。ここでいう炭素数とはモノアミンに含まれる総炭素数の意味であり、モノアミンが2個以上の炭化水素基を有する場合にはその合計炭素数を表す。
- [0068] 本発明で用いられるモノアミンとしては、第1級モノアミン、第2級モノアミン、第3級 モノアミンの何れもが使用可能であるが、加工効率の向上及び工具寿命の向上の点

から、第1級モノアミンが好ましい。

- [0069] モノアミンの窒素原子に結合する炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等の何れもが使用可能であるが、加工効率の向上及び工具寿命の向上の点から、アルキル基又はアルケニル基であることが好ましい。アルキル基、アルケニル基としては、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであっても良いが、加工効率の向上及び工具寿命の向上の点から、直鎖状のものが好ましい。
- [0070] 本発明で用いられるモノアミンの好ましいものとしては、具体的には例えば、ヘキシ ルアミン(全ての異性体を含む)、ヘプチルアミン(全ての異性体を含む)、オクチルア ミン(全ての異性体を含む)、ノニルアミン(全ての異性体を含む)、デシルアミン(全て の異性体を含む)、ウンデシルアミン(全ての異性体を含む)、ドデシルアミン(全ての 異性体を含む)、トリデシルアミン(全ての異性体を含む)、テトラデシルアミン(全ての 異性体を含む)、ペンタデシルアミン(全ての異性体を含む)、ヘキサデシルアミン(全 ての異性体を含む)、ヘプタデシルアミン(全ての異性体を含む)、オクタデシルアミン (全ての異性体を含む)、ノナデシルアミン(全ての異性体を含む)、イコシルアミン( 全ての異性体を含む)、ヘンイコシルアミン(全ての異性体を含む)、ドコシルアミン( 全ての異性体を含む)、トリコシルアミン(全ての異性体を含む)、テトラコシルアミン( 全ての異性体を含む)、オクタデセニルアミン(全ての異性体を含む)(オレイルアミン 等を含む)及びこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。これらの中でも、加工 効率の向上及び工具寿命の向上の点から、炭素数12〜24の第1級モノアミンが好 ましく、炭素数14~20の第1級モノアミンがより好ましく、炭素数16~18の第1級モノ アミンがさらに好ましい。
- [0071] 本発明においては、上記油性剤(A)〜(H)の中から選ばれる1種のみを用いてもよく、また2種以上の混合物を用いてもよい。これらの中でも、より潤滑性に優れることから、(B)カルボン酸及び(H)アミンから選ばれる1種または2種以上の混合物であることが好ましい。
- [0072] 上記油性剤の含有量は特に制限はないが、加工効率の向上及び工具寿命の向上 の点から、油剤全量基準で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量

%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。また、安定性の点から、油性剤の含有量は、潤滑油全量基準で、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

20

PCT/JP2004/019040

[0073] また、本発明の工作機械用潤滑油は、極圧剤を更に含有することが好ましい。好ま しい極圧剤としては、後述する硫黄化合物及びリン化合物が挙げられる。

WO 2005/063947

- [0074] 本発明で用いられる硫黄化合物としては、金属加工用油剤としての特性を損なわない限りにおいて特に制限されないが、ジハイドロカルビルポリサルファイド、硫化エステル、硫化鉱油、ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデン化合物及びジチオカルバミン酸モリブデンが好ましく用いられる。
- [0075] ジハイドロカルビルポリサルファイドとは、一般的にポリサルファイド又は硫化オレフィンと呼ばれる硫黄系化合物であり、具体的には下記一般式(1-5):  $R^8-S$ ,  $-R^9$  (1-5)
- [0076] [式(1-5)中、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数3~20の 直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアル キルアリール基あるいは炭素数6~20のアリールアルキル基を表し、hは2~6、好ま しくは2~5の整数を表す]

鎖又は分枝へキシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ヘプチ ルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝オクチルフェニル基(全て の構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ノニルフェニル基(全ての構造異性体を含む) 、直鎖又は分枝デシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ウン デシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ドデシルフェニル基( 全ての構造異性体を含む)、キシリル基(全ての構造異性体を含む)、エチルメチル フェニル基(全ての構造異性体を含む)、ジエチルフェニル基(全ての構造異性体を 含む)、ジ(直鎖又は分枝)プロピルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖 又は分枝)ブチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、メチルナフチル基(全て の構造異性体を含む)、エチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分 枝プロピルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ブチルナフチル 基(全ての構造異性体を含む)、ジメチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、 エチルメチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジエチルナフチル基(全ての 構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)プロピルナフチル基(全ての構造異性体を 含む)、ジ(直鎖又は分枝)ブチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)などのアル キルアリール基:ベンジル基、フェニルエチル基(全ての異性体を含む)、フェニルプ ロピル基(全ての異性体を含む)などのアリールアルキル基:などを挙げることができ る。これらの中でも、一般式(1-5)中のR<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>としては、プロピレン、1-ブテン又 はイソブチレンから誘導された炭素数3~18のアルキル基、又は炭素数6~8のアリ ール基、アルキルアリール基あるいはアリールアルキル基であることが好ましく、これ らの基としては例えば、イソプロピル基、プロピレン2量体から誘導される分枝状へキ シル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン3量体から誘導される分枝状ノニ ル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン4量体から誘導される分枝状ドデシ ル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン5量体から誘導される分枝状ペンタ デシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン6量体から誘導される分枝状オ クタデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-ブ テン2量体から誘導される分枝状オクチル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブ チレン2量体から誘導される分枝状オクチル基(全ての分枝状異性体を含む)、1-ブ

テン3量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブ チレン3量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、1ーブ テン4量体から誘導される分枝状へキサデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、イ ソブチレン4量体から誘導される分枝状へキサデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、イ とでのアルキル基;フェニル基、トリル基(全ての構造異性体を含む)、エチルフェ ニル基(全ての構造異性体を含む)、キシリル基(全ての構造異性体を含む)などのア ルキルアリール基;ベンジル基、フェニルエチル基(全ての異性体を含む)などのアリ ールアルキル基が挙げられる。

- [0077] さらに、上記一般式(1-5)中のR<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>としては、加工効率の向上及び工具寿命の向上の点から、別個に、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数3~18の分枝状アルキル基であることがより好ましく、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数6~15の分枝状アルキル基であることが特に好ましい。
- [0078] 硫化エステルとしては、具体的には例えば、牛脂、豚脂、魚脂、菜種油、大豆油などの動植物油脂;不飽和脂肪酸(オレイン酸、リノール酸又は上記の動植物油脂から抽出された脂肪酸類などを含む)と各種アルコールとを反応させて得られる不飽和脂肪酸エステル;及びこれらの混合物などを任意の方法で硫化することにより得られるものが挙げられる。
- [0079] 硫化鉱油とは、鉱油に単体硫黄を溶解させたものをいう。ここで、本発明にかかる 硫化鉱油に用いられる鉱油としては特に制限されないが、具体的には、原油に常圧蒸留及び減圧蒸留を施して得られる潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤 抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理など の精製処理を適宜組み合わせて精製したパラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油などが 挙げられる。また、単体硫黄としては、塊状、粉末状、溶融液体状等いずれの形態のものを用いてもよいが、粉末状又は溶融液体状の単体硫黄を用いると基油への溶解を効率よく行うことができるので好ましい。なお、溶融液体状の単体硫黄は液体同士 を混合するので溶解作業を非常に短時間で行うことができるという利点を有している が、単体硫黄の融点以上で取り扱わねばならず、加熱設備などの特別な装置を必要としたり、高温雰囲気下での取り扱いとなるため危険を伴うなど取り扱いが必ずしも容

易ではない。これに対して、粉末状の単体硫黄は、安価で取り扱いが容易であり、しかも溶解に要する時間が十分に短いので特に好ましい。また、本発明にかかる硫化鉱油における硫黄含有量に特に制限はないが、通常、硫化鉱油全量を基準として好ましくは0.05~1.0質量%であり、より好ましくは0.1~0.5質量%である。

[0080] ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデン化合物及びジチオカルバミン酸モリブデン化合物とは、それぞれ下記一般式(1-6)〜(1-9):

[化3]

$$R^{10}O$$
 S S  $OR^{12}$  (1-6)

[化4]

$$R^{14}$$
  $N$   $C$   $S$   $Zn$   $S$   $C$   $N$   $R^{16}$   $R^{15}$   $R^{15}$ 

[化5]

$$R^{18}O$$
  $S$   $M_0$   $M_0$   $P$   $OR^{20}$   $(1-8)$ 

[化6]

WO 2005/063947 24 PCT/JP2004/019040

[式(1-6)~(1-9)中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1以上の炭化水素基を表し、 $X^1$ 及び $X^2$ はそれぞれ酸素原子又は硫黄原子を表す〕で表される化合物を意味する。

ここで、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup> [0081] 及びR<sup>25</sup>で表される炭化水素基の具体例を例示すれば、メチル基、エチル基、プロピ ル基(すべての分枝異性体を含む)、ブチル基(すべての分枝異性体を含む)、ペン チル基(すべての分枝異性体を含む)、ヘキシル基(すべての分枝異性体を含む)、 ヘプチル基(すべての分枝異性体を含む)、オクチル基(すべての分枝異性体を含 む)、ノニル基(すべての分枝異性体を含む)、デシル基(すべての分枝異性対を含 む)、ウンデシル基(すべての分枝異性対を含む)、ドデシル基(すべての分枝異性 対を含む)、トリデシル基(すべての分枝異性対を含む)、テトラデシル基(すべての分 枝異性対を含む)、ペンタデシル基(すべての分枝異性対を含む)、ヘキサデシル基 (すべての分枝異性対を含む)、ヘプタデシル基(すべての分枝異性対を含む)、オ クタデシル基(すべての分枝異性対を含む)、ノナデシル基(すべての分枝異性対を 含む)、イコシル基(すべての分枝異性対を含む)、ヘンイコシル基(すべての分枝異 性対を含む)、ドコシル基(すべての分枝異性対を含む)、トリコシル基(すべての分 枝異性対を含む)、テトラコシル基(すべての分枝異性対を含む)などのアルキル基: シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などのシクロアルキル基:メ チルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、エチルシクロペンチル基(す べての置換異性体を含む)、ジメチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む )、プロピルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエ チルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチルシクロペンチル基( すべての置換異性体を含む)、ブチルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置 換異性体を含む)、メチルプロピルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置換異 性体を含む)、ジエチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエ チルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、メチルシクロヘキシル基(すべ ての置換異性体を含む)、エチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、

WO 2005/063947 25 PCT/JP2004/019040

ジメチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘキシル基 (すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘキシル基(すべ ての置換異性体を含む)、トリメチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む) 、ブチルシクロヘキシル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロ ピルシクロヘキシル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロ ヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘキシル基(すべ ての置換異性体を含む)、メチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、 エチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルシクロヘプチル基( すべての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘプチル基(すべての分枝異性体、置 換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、ト リメチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルシクロヘプチル基( すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘプチル基(すべ ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘプチル基(すべての置換 異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)な どのアルキルシクロアルキル基;フェニル基、ナフチル基などのアリール基;トリル基( すべての置換異性体を含む)、キシリル基(すべての置換異性体を含む)、エチルフ エニル基(すべての置換異性体を含む)、プロピルフェニル基(すべての分枝異性体 、置換異性体を含む)、メチルエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、トリ メチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルフェニル基(すべての分枝 異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルフェニル基(すべての分枝異性体、置 換異性体を含む)、ジエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエ チルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ペンチルフェニル基(すべての分枝 異性体、置換異性体を含む)、ヘキシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異 性体を含む)、ヘプチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、オ クチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ノニルフェニル基(す べての分枝異性体、置換異性体を含む)、デシルフェニル基(すべての分枝異性体 、置換異性体を含む)、ウンデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を 含む)、ドデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、トリデシル

フェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、テトラデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ペンタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘキサデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、オクタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)などのアルキルアリール基:ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基(すべての分枝異性

体を含む、フェニルブチル基(すべての分枝異性体を含む)などのアリールアルキ

26

PCT/JP2004/019040

WO 2005/063947

ル基などが挙げられる。

- [0082] 本発明においては、上記硫黄化合物の中でも、ジハイドロカルビルポリサルファイド 及び硫化エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いると、加工効率の向上 及び工具寿命の向上が一層高水準で達成されるので好ましい。
- [0083] 上記硫黄化合物の含有量は任意であるが、加工効率の向上及び工具寿命の向上の点から、油剤全量基準で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。また、異常摩耗の防止の点から、硫黄化合物の含有量は、油剤全量基準で、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、特に好ましくは20質量%以下である
- [0084] また、本発明にかかるリン化合物としては、具体的には例えば、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル、亜リン酸エステル及びフォスフォロチオネート等が挙げられる。これらのリン化合物は、リン酸、亜リン酸又はチオリン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体が挙げられる。より具体的には、リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリへプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジル

WO 2005/063947 27 PCT/JP2004/019040

ジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート等;

- [0086] 酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジへプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン等のアミンとの塩等;
- [0087] 塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエ チルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス[ジ( クロロアルキル)]ホスフェート等;
- [0088] 亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、ト

リペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等:

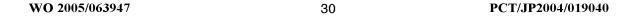
[0089] フォスフォロチオネートとしては、トリブチルフォスフォロチオネート、トリペンチルフォスフォロチオネート、トリヘキシルフォスフォロチオネート、トリヘプチルフォスフォロチオネート、トリデオネート、トリオクチルフォスフォロチオネート、トリデジルフォスフォロチオネート、トリデジルフォスフォロチオネート、トリデジルフォスフォロチオネート、トリドデジルフォスフォロチオネート、トリトリデジルフォスフォロチオネート、トリトリデジルフォスフォロチオネート、トリペンタデジルフォスフォロチオネート、トリーのカタデジルフォスフォロチオネート、トリオクタデジルフォスフォロチオネート、トリオレイルフォスフォロチオネート、トリフェニルフォスフォロチオネート、トリクレジルフォスフォロチオネート、トリキシレニルフォスフォロチオネート、トリス(ロープロピルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(イソプロピルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(イソプロピルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(カーブチオネート、トリス(ローブチルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(カーブチルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(ナーブチルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(ナーブチルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(ナーブチルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(ナーブチルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(ナーブチルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(ナーブチルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(ナーブチルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(ナーブチルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(ナーブチルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス

が挙げられる。また、これらの2種以上の混合物も使用できる。

- [0090] 本発明においては、上記リン化合物の中でも、加工効率の向上及び工具寿命の向上の点から、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、及び酸性リン酸エステルのアミン塩が好ましい。
- [0091] また、第1実施形態にかかる金属加工用油剤は、後述するように、金属加工に使用される工作機械の他の潤滑箇所を潤滑するための油剤としても好適に使用可能であるが、本発明の油剤を摺動面用油として使用する場合には、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩が好ましい。また、本発明の油剤を油圧作動油として使用する場合には、リン酸エステルが好ましい。さらに、摺動面用油と油圧作動油との兼用油として用いる場合には、酸性リン酸エステル及び酸性リン酸エステルのアミン

塩から選ばれる少なくとも1種と、リン酸エステルと、を組み合わせて用いることが好ま しい。

- [0092] 第1実施形態にかかる金属加工用油剤は、硫黄化合物又はリン化合物の一方のみを含有するものであってもよく、硫黄化合物とリン化合物との双方を含有するものであってもよい。しかしながら、潤滑性がより高められることから、リン化合物、又は硫黄化合物及びリン化合物の双方を含有することが好ましく、硫黄化合物とリン化合物との双方を含有することがより好ましい。
- [0093] 上記リン化合物の含有量は任意であるが、加工効率の向上及び工具寿命の向上の点から、油剤全量基準で、0.005質量%以上であることが好ましく、0.01質量%以上であることがより好ましく、0.05質量%以上であることがさらにより好ましい。また、異常摩耗の防止の点から、リン化合物の含有量は、油剤全量基準で、15質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがさらにより好ましい。
- [0094] 本発明においては、上述の油性剤又は極圧剤の一方のみを用いてもよいが、一層 高い潤滑性を達成できる点から、油性剤と極圧剤とを併用することが好ましい。
- [0095] 使用できる酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、 ジチオリン酸亜鉛系酸化防止剤、その他食品添加剤として使用されているものなど が挙げられる。
- [0096] フェノール系酸化防止剤としては、潤滑油の酸化防止剤として用いられる任意のフェノール系化合物が使用可能であり、特に制限されるものでないが、例えば下記の一般式(1-10)及び一般式(1-11)で表される化合物の中から選ばれる1種又は2種以上のアルキルフェノール化合物が好ましいものとして挙げられる。 [化7]



$$R^{26}$$
 $R^{28}$ 
 $R^{27}$ 
 $R^{28}$ 
 $R^{27}$ 

[式(1-10)中、 $R^{26}$ は炭素数1〜4のアルキル基を示し、 $R^{27}$ は水素原子又は炭素数1〜4のアルキル基を示し、 $R^{28}$ は水素原子、炭素数1〜4のアルキル基、下記一般式 (i) 又は(ii):

### [化8]

$$---R^{29}-C--OR^{30}$$
 (i)

(-般式(i)中、 $R^{29}$ は炭素数1~6のアルキレン基を示し、 $R^{30}$ は炭素数1~24のアルキル基又はアルケニル基を示す。)

# [化9]

$$-(R^{31})_k$$
 OH (ii)

(一般式(ii)中、 $R^{31}$ は炭素数1~6のアルキレン基を示し、 $R^{32}$ は炭素数1~4のアルキル基を示し、 $R^{33}$ は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示し、 $R^{33}$ は水素原子又は炭素数10、10、11 を示す。)

で表される基を示す。]

[化10]

WO 2005/063947 31 PCT/JP2004/019040

$$R^{34}$$
 $R^{38}$ 
 $R^{38}$ 
 $R^{36}$ 
 $R^{36}$ 
 $R^{36}$ 
 $R^{36}$ 
 $R^{37}$ 
 $R^{37}$ 
 $R^{37}$ 

[一般式(1-11)中、 $R^{34}$ 及び $R^{36}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1 -4のアルキル基を示し、 $R^{35}$ 及び $R^{37}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1-4のアルキル基を示し、 $R^{38}$ 及び $R^{39}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1-6のアルキレン基を示し、Aは炭素数1-18のアルキレン基又は下記の一般式(iii):

$$-R^{40}-S-R^{41}-$$
 (iii)

(一般式(iii)中、R<sup>40</sup>及びR<sup>41</sup>は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1~6 のアルキレン基を示す)

で表される基を示す。

[0097] 本発明に使用されるアミン系酸化防止剤としては、潤滑油の酸化防止剤として用いられる任意のアミン系化合物が使用可能であり、特に限定されるものではないが、例えば、下記の一般式(1-12)で表されるフェニルーαーナフチルアミン又はN-p-アルキルフェニルーαーナフチルアミン、並びに下記一般式(1-13)で表されるp, p'ージアルキルジフェニルアミンの中から選ばれる1種又は2種以上の芳香族アミンが好ましいものとして挙げられる。

[化11]

[式(1-12)中、R<sup>42</sup>は水素原子又はアルキル基を示す。] [化12]

$$R^{43}$$
  $NH$   $R^{44}$  (1-13)

[式(1-13)中、 $R^{43}$ 及び $R^{44}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれアルキル基を示す。]

- [0098] アミン系酸化防止剤の具体例としては、4-ブチル-4'-オクチルジフェニルアミン、フェニル $-\alpha$ -ナフチルアミン、オクチルフェニル $-\alpha$ -ナフチルアミン及びこれらの混合物などが挙げられる。
- [0099] 本発明に使用されるジチオリン酸亜鉛系酸化防止剤としては、具体的には、下記一般式(1-14)で表されるジチオリン酸亜鉛などが挙げられる。 [化13]

$$R^{45}O$$
 S S  $OR^{47}$  (1-14)

[式(1-14)中、 $R^{45}$ 、 $R^{46}$ 、 $R^{47}$ 及び $R^{48}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭化水素基を示す。]

[0100] また、食品添加剤として使用されている酸化防止剤も使用可能であり、上述したフェノール系酸化防止剤と一部重複するが、例えば、2,6ージーtertーブチルーpークレゾール(DBPC)、4,4'ーメチレンビス(2,6ージーtertーブチルフェノール)、4,4'ービス(2,6ージーtertーブチルフェノール)、4,4'ーチオビス(6ーtertーブチルーoークレゾール)、アスコルビン酸(ビタミンC)、アスコルビン酸の脂肪酸エステル、トコフェロール(ビタミンE)、3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシアニソール、2ーtertーブチルー4ーヒドロキシアニソール、1,2ージハイドロー6ーエトキシー2,2,4ートリメチルキノリン(エトキシキン)、2ー(1,1ージメチル)-1,4

ーベンゼンジオール(TBHQ)、2, 4, 5-トリヒドロキシブチロフェノン(THBP)を挙げることができる。

- [0101] これらの酸化防止剤の中でも、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、並びに上記食品添加剤として使用されているものが好ましい。さらに、生分解性を重視する場合には、上記食品添加剤として使用されているものがより好ましく、中でもアスコルビン酸(ビタミンC)、アスコルビン酸の脂肪酸エステル、トコフェロール(ビタミンE)、2,6ージーtertーブチルーpークレゾール(DBPC)、3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシアニソール、2ーtertーブチルー4ーヒドロキシアニソール、3ーtertーブチルー4ーヒドロキシアニソール、1,2ージハイドロー6ーエトキシー2,2,4ートリメチルキノリン(エトキシキン)、2ー(1,1ージメチル)ー1,4ーベンゼンジオール(TBHQ)、又は2,4,5ートリヒドロキシブチロフェノン(THBP)が好ましく、アスコルビン酸(ビタミンC)、アスコルビン酸の脂肪酸エステル、トコフェロール(ビタミンE)、2,6ージーtertーブチルーpークレゾール(DBPC)、又は3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシアニソールがより好ましい。
- [0102] 酸化防止剤の含有量は特に制限はないが、良好な酸化安定性を維持させるためにその含有量は、油剤全量基準で0.01質量%以上が好ましく、更に好ましくは0.0 5質量%以上、最も好ましくは0.1質量%以上である。一方それ以上添加しても効果の向上が期待できないことからその含有量は10質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは5質量%以下であり、最も好ましくは3質量%以下である。
- [0103] また、第1実施形態にかかる金属加工用油剤には、上記した以外の従来公知の添加剤を含有することができる。かかる添加剤としては、例えば、上記したリン化合物、硫黄化合物以外の極圧添加剤(塩素系極圧剤を含む);ジエチレングリコールモノアルキルエーテル等の湿潤剤;アクリルポリマー、パラフィンワックス、マイクロワックス、スラックワックス、ポリオレフィンワックス等の造膜剤;脂肪酸アミン塩等の水置換剤;グラファイト、フッ化黒鉛、二硫化モリブデン、窒化ホウ素、ポリエチレン粉末等の固体潤滑剤;アミン、アルカノールアミン、アミド、カルボン酸、カルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸、リン酸塩、多価アルコールの部分エステル等の腐食防止剤;ベンゾトリアゾール、チアジアゾール等の金属不活性化剤;メチルシリコーン、フルオロシリコーン

、ポリアクリレート等の消泡剤;アルケニルコハク酸イミド、ベンジルアミン、ポリアルケニルアミンアミノアミド等の無灰分散剤;等が挙げられる。これらの公知の添加剤を併用する場合の含有量は特に制限されないが、これらの公知の添加剤の合計含有量が組成物全量基準で0.1~10質量%となるような量で添加するのが一般的である。

- [0104] 第1実施形態にかかる金属加工用油剤の動粘度は特に制限されないが、加工部位への供給容易性の点から、その40℃における動粘度は、200mm²/s以下であることが好ましく、100mm²/s以下であることがより好ましく、75mm²/s以下であることが更に好ましく、50mm²/s以下であることが特に好ましい。また、加工効率の向上及び工具寿命の向上の点から、40℃における動粘度は、1mm²/s以上であることが好ましく、3mm²/s以上であることがあり好ましく、5mm²/s以上であることが更に好ましい。
- [0105] 上記の構成を有する第1実施形態にかかる金属加工用油剤は、切削加工、研削加工、転造加工、鍛造加工、プレス加工、引き抜き加工、圧延加工などの金属加工に好適に使用することができる。これらの金属加工の分野では、加工効率、工具寿命、取り扱い性などの点で金属加工用油剤の特性の更なる改善が望まれているが、第1実施形態にかかる金属加工用油剤によれば上記特性の全てを高水準でバランスよく達成できる。これらの用途の中でも、切削加工、研削加工又は転造加工に用いられる油剤として、第1実施形態にかかる金属加工用油剤は非常に有用である。
- [0106] また、第1実施形態にかかる金属加工用油剤の加工部への供給方式は特に制限されないが、より顕著な効果を発揮できることから、極微量油剤供給式が好ましく、特に、極微量油剤供給式切削・研削加工用油剤として好ましい。極微量油剤供給方式を利用する切削・研削加工においては、油剤の供給量が極微量であっても良好な表面の加工物を得ることができ、また工具等の摩耗も少なく、切削・研削を効率よく行えることが望ましく、従って切削・研削加工用油剤にはより高い性能が要求される。また、廃棄物処理や作業環境の点から、生分解性に優れた油剤であることが望ましい。また、極微量油剤供給方式では、油剤はオイルミストして供給されるので、工作機械内部、ワーク、工具、ミストコレクター内等に付着してべたつき現象の原因となり、取り扱い性において支障を来し、作業能率が低下する。このため、極微量油剤供給方式に

用いる油剤はべたつきにくいことが望ましい。第1実施形態にかかる金属加工用油剤によれば、極微量油剤供給方式用油剤に求められる上記の特性の全てを高水準で達成することができる。

- [0107] さらに、第1実施形態にかかる金属加工用油剤は、軸受部分、油圧機器、ギヤ部分の潤滑油剤としても使用することが可能であり、これらの各部位における潤滑油剤を一つの油剤を兼用油として用いることができる。
- [0108] 軸受部分の潤滑には、油剤軸受潤滑とミスト軸受潤滑等の潤滑方法があるが、本発明の油剤組成物はこのどちらにも使用可能である。
- [0109] 油剤軸受潤滑とは、潤滑油を液体のまま軸受部に供給して当該部分の円滑な摺動を図る潤滑方式を意味し、潤滑油による軸受部の冷却等も期待できる。このような軸受潤滑用の潤滑油剤としては、軸受摺動部分での高い潤滑性(耐摩耗性、耐焼付き性など)が求められ、また、より高温部で使用されることから熱劣化が起きにくい、つまり耐熱性に優れていることが要求されるが、本発明の油剤組成物はこのような油剤軸受潤滑にも用いることができるものである。
- [0110] ミスト軸受潤滑とは、潤滑油をミスト発生装置により霧状にし、空気等の期待でその霧状の油を軸受部に供給して当該部分の円滑な摺動を図る潤滑方式を意味し、軸受部等の高温部では、空気等による冷却効果を期待できることから、近年の工作機械ではこの潤滑方式を採用している例が多い。このようなミスト潤滑用の潤滑油剤としては、軸受摺動部分での高い潤滑性(耐摩耗性、耐焼付き性など)が求められ、また、より高温部で使用されることから熱劣化が起きにくい、つまり耐熱性に優れていることが要求されるが、第1実施形態にかかる金属加工用油剤はこのようなミスト軸受潤滑にも用いることができるものである。
- [0111] 油圧機器は、油圧にて機械の動作、制御を行うものであり、機械類の動作を司る油 圧制御部分では潤滑、シール、冷却効果を期待される油圧作動油が使用される。油 圧作動油は、潤滑油をポンプで高圧に圧縮し、油圧を発生させ、機器を動かすため 、潤滑油に高い潤滑性(耐摩耗性、耐焼付き性)と高い酸化安定性、熱安定性が求 められが、第1実施形態にかかる金属加工用油剤はこのような油圧作動油にも用い ることができるものである。第1実施形態にかかる金属加工用油剤を、油圧作動油兼

用油として使用する場合には、その潤滑性をさらに向上させるために、上記リン化合物及び/又は硫黄化合物を含有することが好ましい。

- [0112] ギヤ部分とは、主に歯切り盤などに設けられたギヤで駆動する部分のことであり、当該部分の円滑な摺動を図り、金属一金属間接触を緩和するためにギヤ油が使用される。ギヤの摺動面には高荷重が加えられるため、ギヤ油には高い耐摩耗性、高い焼付き性などの潤滑性が求められる。第1実施形態にかかる金属加工用油剤はこのようなギヤ油としても使用可能なものであるが、ギヤ油兼用油として用いる場合には、上記のリン化合物及び/又は硫黄化合物を含有することが好ましい。
- [0113] 次に、第1実施形態にかかる金属加工用油剤を用いた極微量油剤供給式切削・研削加工方法について説明する。
- [0114] 図1は本発明の極微量油剤供給式切削・研削加工方法において好適に用いられる工作機械の一例を示す説明図である。図1に示す工作機械は、ベッド1上を矢印の方向に移動可能なテーブル2、並びに支持手段10に支持されており矢印の方向に回転可能な工具11を備えている。また、給油タンク12には本発明の油剤が収容されており、テーブル2上に配置された被加工部材3を切削・研削加工する際には、圧縮空気導入部18から送られる圧縮空気と共に、ミスト状の本発明の油剤が加工用油剤供給部13から加工部位に向けて供給される。また、給油タンク12に収容された本発明の油剤は、摺動面用油剤供給部14からベッド1とテーブル2との間の摺動面16に供給されると共に、軸受用油剤供給部15から支持手段10と工具11との間の軸受部に供給されて、摺動面16及び軸受け部17の潤滑が行われる。
- [0115] このように、上記の極微量油剤供給式切削・研削加工方法においては、同一のトリエステルを含有する油剤を用いて、切削研削加工部位、工作機械の摺動面、あるいは更に軸受部における潤滑を行うことによって、極微量油剤供給式切削・研削加工における加工性の向上、作業効率の向上が達成される。
- [0116] また、上記の極微量油剤供給式切削・研削加工方法においては、図1に示すように、切削研削加工用油剤、摺動面用油剤、あるいは更に軸受用油剤としてそれぞれ同一の油剤を用いると、各油剤を供給するための給油タンク等を別個に設ける必要がなくなり、工作機械の省スペース化、省エネルギー化を達成することが可能となるの

で好ましい。

- [0117] なお、図1には示していないが、本発明の極微量油剤供給式切削・研削加工方法においては、給油タンク12に収容される本発明の油剤を、工作機械が備える油圧機器に供給して、本発明の油剤を油圧作動油として用いることもできる。また、給油タンク12に収容される本発明の油剤を工作機械が備えるギヤ部分に供給して、本発明の油剤をギヤ油として用いることもできる。
- [0118] 本発明の第2実施形態にかかる金属加工用油剤は、炭化水素油と、脂肪酸とグリセリンとのトリエステルと、を含有し、トリエステルの含有量が、組成物全量を基準として、1~50質量%であり、脂肪酸に占めるオレイン酸の割合が、脂肪酸全量を基準として、40~98質量%である金属加工用油剤である。
- [0119] 第2実施形態にかかる金属加工用油剤に含まれる炭化水素油としては、鉱油又は 合成油のいずれであってもよく、あるいはこれらの混合物であってもよい。
- [0120] 本発明において使用される鉱油としては、例えば、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理を適宜組み合わせて精製したパラフィン系鉱油又はナフテン系鉱油が挙げられる。
- [0121] また、本発明において使用される合成油としては、具体的には、プロピレンオリゴマー、ボリブテン、ポリイソブチレン、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、エチレンとプロピレンとのコオリゴマー、エチレンと1-オクテンとのコオリゴマー、エチレンと1-デセンとのコオリゴマー等のポリα-オレフィン又はそれらの水素化物;イソパラフィン;モノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、ポリアルキルベンゼン等のアルキルベンゼン;モノアルキルナフタレン、ジアルキルナフタレン、ポリアルキルナフタレン等のアルキルナフタレン、ジアルキルナフタレン、ポリアルキルナフタレン等が挙げられ、これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。
- [0122] 本発明に係る炭化水素油の含有量は任意であるが、組成物全量を基準として、20 〜99質量%であることが好ましく、30〜95質量%であることがより好ましく、40〜90 質量%であることが更に好ましい。
- [0123] また、第2実施形態にかかる金属加工用油剤は、脂肪酸とグリセリンとのトリエステ

ル(以下、単に「トリエステル」という)であって、該脂肪酸中の40~98質量%がオレイン酸のものが含まれる。かかるトリエステルを用いることによって、加工効率の向上、工具寿命の向上、ならびに取り扱い性を高水準でバランスよく達成することができる。また、当該トリエステルを構成する脂肪酸中のオレイン酸の含有量は、加工効率の向上、工具寿命の向上、ならびに取り扱い性を更に高水準でバランスよく達成できる点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上である。更に、同様の理由から、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下である。

- [0124] なお、本発明に係るトリエステルを構成する脂肪酸(以下、「構成脂肪酸」という)中のオレイン酸の割合や、後述するリノール酸等の割合は、日本油化学会制定の基準油脂分析法2.4.2項「脂肪酸組成」に準拠して測定されるものである。
- [0125] また、本発明に係るトリエステルの構成脂肪酸のうち、オレイン酸以外の脂肪酸としては、加工効率、工具寿命、ならびに取り扱い性を損なわない限り特に制限されないが、好ましくは炭素数6~24の脂肪酸である。炭素数6~24の脂肪酸としては、飽和脂肪酸でもよく、不飽和結合を1~5個有する不飽和脂肪酸でもよい。また、当該脂肪酸は直鎖状、分岐鎖状のいずれであってもよい。さらに、分子内にカルボキシル基(-COOH)以外に水酸基(-OH)を1~3個有していてもよい。このような脂肪酸としては、具体的には、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、ラウロレイン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、ガドレイン酸、エルシン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、リカン酸、アラキドン酸、クルバドン酸等が挙げられる。これらの脂肪酸の中でも、加工効率、工具寿命、並びに取り扱い性を高水準でバランスよく達成できる点から、リノール酸が好ましく、トリエステルを構成する脂肪酸の1~60質量%(より好ましくは2~50質量%、更に好ましくは4~40質量%)がリノール酸であることがより好ましい。
- [0126] 更に、本発明に係るトリエステルにおいては、加工効率、工具寿命、ならびに取り扱い性を高水準でバランスよく達成できる点で、構成脂肪酸中の0.1~30質量%(より好ましくは0.5~20質量%、更に好ましくは1~10質量%)が炭素数6~16の脂肪

酸であることが好ましい。

- [0127] また、トリエステルの総不飽和度は、0.3以下であることが好ましく、0.2以下であることがより好ましい。トリエステルの総不飽和度が0.3より大きくなると、本発明の金属加工油の取り扱い性が悪くなる傾向にある。なお、本発明でいう総不飽和度とは、ポリウレタン用ポリエーテルの代わりにトリエステルを用いる以外はJIS K1557-1970「ポリウレタン用ポリエーテル試験方法」に準じて、同様の装置・操作法により測定される総不飽和度をいう。
- [0128] 本発明に係るトリエステルとしては、構成脂肪酸に占めるオレイン酸の割合が上記の条件を満たすものであれば、合成により得られるトリエステルを用いてもよく、あるいは当該トリエステルを含有する植物油等の天然油を用いてもよい。人体に対する安全性の点からは、植物油等の天然油を用いることが好ましい。かかる植物油としては、菜種油、ひまわり油、大豆油、トウモロコシ油、キャノーラ油が好ましく、中でもひまわり油及び菜種油が特に好ましい。
- [0129] ここで、天然の植物油の多くは総不飽和度が0.3を超えるものであるが、その精製 工程で水素化等の処理により総不飽和度を小さくすることが可能である。また、品種 改良又は遺伝子組み替え技術により総不飽和度の低い植物油を容易に製造するこ とができる。例えば総不飽和度が0.3以下でありかつオレイン酸が70質量%以上の ものとして高オレイン酸キャノーラ油等、80質量%以上のものとして高オレイン酸菜 種油、高オレイン酸ひまわり油、高オレイン酸大豆油などを例示することができる。 また、第2実施形態にかかる金属加工用油剤による加工効率及び工具寿命の向上 効果を更に高めるためには、トリエステルの水酸基価が0.01〜300mgKOH/gで あり、ケン価が100〜500mgKOH/gであることが好ましい。 本発明において更に 高い加工効率及び工具寿命を得るために、トリエステルの水酸基価の上限値は、より 好ましくは200mgKOH/gであり、最も好ましくは150mgKOH/gであり、一方そ の下限値は、より好ましくは0.1mgKOH/gであり、更に好ましくは0.5mgKOH/ gであり、更に好ましくは1mgKOH/gであり、更により好ましくは3mgKOH/gであ り、最も好ましくは5mgKOH/gである。また、エステルのケン化価の上限値は更に 好ましくは400mgKOH/gであり、一方その下限値は更に好ましくは200mgKOH

WO 2005/063947 40 PCT/JP2004/019040

/gである。

- [0130] なお、ここでいう水酸基価とは、JIS K 0070「化学製品の酸価、ケン化価、エステル価、沃素価、水酸基価及び不ケン化価物の測定方法」の指示薬滴定法により測定した値をいう。またケン化価とは、JIS K 2503「航空潤滑油試験方法」の指示薬滴定法により測定した値をいう。
- [0131] 本発明に係るトリエステルの動粘度については特に制限はないが、加工部位への供給容易性の点から、40℃における動粘度の上限値は、好ましくは200mm²/sであり、更に好ましくは100mm²/sであり、更に好ましくは75mm²/sであり、最も好ましくは50mm²/sである。一方、その下限値は、好ましくは1mm²/sであり、更に好ましくは3mm²/sであり、最も好ましくは5mm²/sである。
- [0132] 本発明に係るエステルの流動点および粘度指数には特に制限はないが流動点は -10℃以下であることが好ましく、更に好ましくは-20℃以下である。粘度指数は10 0以上200以下であることが望ましい。
- [0133] 本発明に係るトリエステルの含有量は、加工効率及び工具寿命の向上の点から、 組成物全量基準で、1質量%以上であることが必要であり、好ましくは5質量%以上、 より好ましくは10質量%以上である。また、トリエステルの含有量は、組成物全量基準で、50質量%以下であることが必要であり、好ましくは45質量%以下、より好ましく は40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下である。トリエステルの含有量が50質量%を超えると、べたつき性が増大するなど取り扱い性が低下してしまう。また、後述するように、第2実施形態にかかる金属加工用油剤は添加剤を含有し得るが、トリエステルの含有量が50質量%を超えると、添加剤による特性の改善効果が不十分となりやすい。
- [0134] 第2実施形態にかかる金属加工用油剤は、上記の炭化水素油及びトリエステルを含有するものであるが、その性能を著しく低下させない程度に、潤滑油剤用として従来公知のその他の基油を用いることができる。その他の基油としては、例えば、上記トリエステル以外のエステル(ジエステル、ポリオールエステル等)、ポリオキシアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル等が使用できる。これらの基油を用いる場合の含有量は特に制限はないが、組成物全量基準で、65質量%以下であることが好ましく

、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましく、 20質量%以下であることが一層好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。

第2実施形態にかかる金属加工用油剤は、上述した炭化水素油とトリエステルとからなるものであってもよいが、加工効率及び工具寿命がより高められる点から、油性剤を含有することが好ましい。油性剤としては、(A)アルコール、(B)カルボン酸、(C)不飽和カルボン酸の硫化物、(D)下記一般式(2-1)で表される化合物、(E)下記一般式(2-2)で表される化合物、(F)ポリオキシアルキレン化合物、(G)エステル、(H)多価アルコールのハイドロカルビルエーテル、(I)アミンなどを挙げることができる。

[化14]

[0135]

$$(HO)_a$$
  $(P^1)_b$  (2-1)

[式(2-1)中、 $R^1$ は炭素数1-30の炭化水素基を表し、aは1-6の整数を表し、bは0-5の整数を表す。

[化15]

$$(HO)_c$$
  $(R^2)_d$  (2-2)

[式(2-2)中、 $R^2$ は炭素数1-30の炭化水素基を表し、cは1-6の整数を表し、dは0-5の整数を表す。]

[0136] (A)アルコールは、1価アルコールでも多価アルコールでもよい。より高い加工効率 及び工具寿命が得られる点から、炭素数1~40の1価アルコールが好ましく、更に好ましくは炭素数1~25のアルコールであり、最も好ましくは炭素数8~18のアルコールである。具体的には、上記基油のエステルを構成するアルコールの例を挙げることができる。これらのアルコールは直鎖状でも分岐を有していてもよく、また飽和でも不飽和でもよいが、べたつき防止性の点から飽和であることが好ましい。

- [0137] (B)カルボン酸は1塩基酸でも多塩基酸でもよい。より高い加工効率及び工具寿命が得られる点から、炭素数1~40の1価のカルボン酸が好ましく、更に好ましくは炭素数5~25のカルボン酸であり、最も好ましくは炭素数5~20のカルボン酸である。具体的には、上記基油としてのエステルを構成するカルボン酸の例を挙げることできる。これらのカルボン酸は、直鎖状でも分岐を有していてもよく、飽和でも不飽和でもよいが、べたつき防止性の点から飽和カルボン酸であることが好ましい。
- [0138] (C)不飽和カルボン酸の硫化物としては、例えば、上記(B)のカルボン酸のうち、 不飽和のものの硫化物を挙げることができる。具体的には例えば、オレイン酸の硫化 物を挙げることができる。
- [0139] (D)上記一般式(2-1)で表される化合物において、R<sup>1</sup>で表される炭素数1~30の 炭化水素基の例としては、例えば炭素数1~30の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数5~7のシクロアルキル基、炭素数6~30のアルキルシクロアルキル基、炭素数2~30の直鎖又は分岐アルケニル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~30のアルキルアリール基、及び炭素数7~30のアリールアルキル基を挙げることができる。これらの中では、炭素数1~30の直鎖又は分岐アルキル基であることが好ましく、更に好ましくは炭素数1~30の直鎖又は分岐アルキル基であり、更に好ましくは炭素数1~10の直鎖又は分岐アルキル基であり、最も好ましくは炭素数1~4の直鎖又は分岐アルキル基である。炭素数1~4の直鎖又は分岐アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐のプロピル基及び直鎖又は分岐のブチル基を挙げることができる。
- [0140] 水酸基の置換位置は任意であるが、2個以上の水酸基を有する場合には隣接する 炭素原子に置換していることが好ましい。aは好ましくは1~3の整数であり、更に好ましくは2である。bは好ましくは0~3の整数であり、更に好ましくは1又は2である。一般式(2-1)で表される化合物の例としては、p-tert-ブチルカテコールを挙げること ができる。
- [0141] (E)上記一般式(2-2)で表される化合物において、R<sup>2</sup>で表される炭素数1〜30の炭化水素基の例としては、前記一般式(2-1)中のR<sup>1</sup>で表される炭素数1〜30の炭化水素基の例と同じものを挙げることができ、また好ましいものの例も同じである。水

WO 2005/063947 43 PCT/JP2004/019040

酸基の置換位置は任意であるが、2個以上の水酸基を有する場合には隣接する炭素原子に置換していることが好ましい。cは好ましくは1~3の整数であり、更に好ましくは2である。dは好ましくは0~3の整数であり、更に好ましくは1又は2である。一般式(2-2)で表される化合物の例としては、2,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレンを挙げることができる。

[0142] (F)ポリオキシアルキレン化合物としては、例えば下記一般式(2-3)又は(2-4)で表される化合物を挙げることができる。

$$R^{3}O-(R^{4}O) - R^{5}$$
 (2-3)

[式(2-3)中、 $R^3$ 及び $R^5$ は各々独立に水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を表し、 $R^4$ は炭素数2~4のアルキレン基を表し、eは数平均分子量が100~3500となるような整数を表す。]

$$A-[(R^6O)_f-R^7]_g$$
 (2-4)

[式(2-3)中、Aは、水酸基を3~10個有する多価アルコールの水酸基の水素原子の一部又は全てを取り除いた残基を表し、 $R^6$ は炭素数2~4のアルキレン基を表し、 $R^7$ は水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を表し、fは数平均分子量が100~3500となるような整数を表し、gはAの水酸基から取り除かれた水素原子の個数と同じ数を表す。]

- [0143] 上記一般式(2-3)中、R<sup>3</sup>及びR<sup>5</sup>の少なくとも一方は水素原子であることが好ましい。R<sup>3</sup>及びR<sup>5</sup>で表される炭素数1~30の炭化水素基としては、例えば上記一般式(2-1)のR<sup>1</sup>で表される炭素数1~30の炭化水素基の例と同じものを挙げることができ、また好ましいものの例も同じである。R<sup>4</sup>で表される炭素数2~4のアルキレン基としては、具体的には例えば、エチレン基、プロピレン基(メチルエチレン基)、ブチレン基(エチルエチレン基)を挙げることができる。eは、好ましくは数平均分子量が300~2000となるような整数であり、更好ましくは数平均分子量が500~1500となるような整数である。
- [0144] また、上記一般式(2-4)中、Aを構成する3~10の水酸基を有する多価アルコールの具体例としては、グリセリン、ポリグリセリン(グリセリンの2~4量体、例えば、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン)、トリメチロールアルカン(トリメチロールエタン

、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン)及びこれらの2~4量体、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1, 2, 4ーブタントリオール、1, 3, 5ーペンタントリオール、1, 2, 6ーへキサントリオール、1, 2, 3, 4ーブタンテトロール、ソルビトール、ソルビトールがリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール、イジリトール、タリトール、ズルシトール、アリトールなどの多価アルコール;キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マントース、イソマントース、トレハロース、及びシュクロースなどの糖類を挙げることができる。これらの中でもグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールアルカン、およびこれらの2~4量体、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、又はソルビタンが好ましい。

- [0145] R<sup>6</sup>で表される炭素数2〜4のアルキレン基の例としては、上記一般式(2-3)のR<sup>4</sup>で表される炭素数2〜4のアルキレン基の例と同じものを挙げることができる。またR<sup>7</sup>で表される炭素数1〜30の炭化水素基の例としては、前記一般式(2-1)のR<sup>1</sup>で表される炭素数1〜30の炭化水素基の例と同じものを挙げることができ、また好ましいものの例も同じである。g個のR<sup>7</sup>のうち少なくとも一つが水素原子であることが好ましく、全て水素原子であることが更に好ましい。fは、好ましくは数平均分子量が300〜2000となるような整数であり、更に好ましくは数平均分子量が500〜1500となるような整数である。
- [0146] (G)エステルとしては、これを構成するアルコールが1価アルコールでも多価アルコールでもよく、またカルボン酸は一塩基酸でも多塩基酸であってもよい。なお、ここでいうエステルは、第2実施形態にかかる金属加工用油剤の必須成分であるトリエステルと区別されるものである。以下の説明では、便宜上、前者を「エステル油性剤」という。
- [0147] エステル油性剤を構成する1価アルコール及び多価アルコールの例としては、1価 アルコールでも多価アルコールでもよく、また、エステル油性剤を構成する酸としては 一塩基酸でも多塩基酸であってもよい。
- [0148] 1価アルコールとしては、通常炭素数1~24、好ましくは1~12、より好ましくは1~8のものが用いられ、このようなアルコールとしては直鎖のものでも分岐のものでもよく

WO 2005/063947 45 PCT/JP2004/019040

、また飽和のものであっても不飽和のものであってもよい。炭素数1~24のアルコールとしては、具体的には例えば、メタノール、エタノール、直鎖状又は分岐状のプロパノール、直鎖状又は分岐状のペンタノール、直鎖状又は分岐状のペンタノール、直鎖状又は分岐状のペンタノール、直鎖状又は分岐状のヘキサノール、直鎖状又は分岐状のヘプタノール、直鎖状又は分岐状のデカノール、直鎖状又は分岐状のウンデカノール、直鎖状又は分岐状のドデカノール、直鎖状又は分岐状のウンデカノール、直鎖状又は分岐状のドデカノール、直鎖状又は分岐状のトリデカノール、直鎖状又は分岐状のテトラデカノール、直鎖状又は分岐状のペンタデカノール、直鎖状又は分岐状のヘキサデカノール、直鎖状又は分岐状のヘプタデカノール、直鎖状又は分岐状のイコサノール、直鎖状又は分岐状のヘンイコサノール、直鎖状又は分岐状のイコサノール、直鎖状又は分岐状のヘンイコサノール、直鎖状又は分岐状のトリコサノール、直鎖状又は分岐状のテトラコサノール及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0149] 多価アルコールとしては、通常2~10価、好ましくは2~6価のものが用いられる。2 ~10の多価アルコールとしては、具体的には例えば、エチレングリコール、ジエチレ ングリコール、ポリエチレングリコール(エチレングリコールの3~15量体)、プロピレン グリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(プロピレングリコール の3~15量体)、1、3-プロパンジオール、1、2-プロパンジオール、1、3-ブタンジ オール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,2-プロパンジオール、2-メチル-1、3 ープロパンジオール、1,2ーペンタンジオール、1,3ーペンタンジオール、1,4ーペン タンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール等の2価アルコール ;グリセリン、ポリグリセリン(グリセリンの2〜8量体、例えばジグリセリン、トリグリセリン、 テトラグリセリン等)、トリメチロールアルカン(トリメチロールエタン、トリメチロールプロ パン、トリメチロールブタン等)及びこれらの2ー8量体、ペンタエリスリトール及びこれ らの2~4量体、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 3, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-~ キサントリオール、1, 2, 3, 4-ブタンテトロール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビト ールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の多 価アルコール:キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクト ース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース WO 2005/063947 46 PCT/JP2004/019040

、トレハロース、スクロース等の糖類、及びこれらの混合物等が挙げられる。

- [0150] これらの多価アルコールの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリ エチレングリコール(エチレングリコールの3~10量体)、プロピレングリコール、ジプ ロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの3~10量体)、1 , 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロ パンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トリメ チロールアルカン(トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン 等)及びこれらの2~4量体、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1,2,4~ ブタントリオール、1, 3, 5〜ペンタントリオール、1, 2, 6〜ヘキサントリオール、1, 2, 3, 4-ブタンテトロール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、ア ドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の2〜6価の多価アルコール 及びこれらの混合物等が好ましい。さらにより好ましくは、エチレングリコール、プロピ レングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロ ールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、及びこれらの混合物等である。これ らの中でも、より高い熱・酸化安定性が得られることから、ネオペンチルグリコール、ト リメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、及びこれらの混合 物等が最も好ましい。
- [0151] エステル油性剤を構成するアルコールは、上述したように1価アルコールであっても多価アルコールであってもよいが、より優れた加工効率及び工具寿命が達成可能となる点、並びに流動点の低いものがより得やすく、冬季及び寒冷地での取り扱い性がより向上する等の点から、多価アルコールであることが好ましい。また、多価アルコールのエステルを用いると、切削・研削加工において、加工物の仕上げ面精度の向上と工具刃先の摩耗防止効果がより大きくなる。
- [0152] また、エステル油性剤を構成する酸のうち、一塩基酸としては、通常炭素数2~24 の脂肪酸が用いられ、その脂肪酸は直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものでも不飽和のものでもよい。具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、直鎖状又は分岐状のブタン酸、直鎖状又は分岐状のペンタン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタン酸、直鎖状又は分岐状のオクタン酸、直鎖

WO 2005/063947 47 PCT/JP2004/019040

状又は分岐状のノナン酸、直鎖状又は分岐状のデカン酸、直鎖状又は分岐状のウ ンデカン酸、直鎖状又は分岐状のドデカン酸、直鎖状又は分岐状のトリデカン酸、直 鎖状又は分岐状のテトラデカン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデカン酸、直鎖状又 は分岐状のヘキサデカン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデカン酸、直鎖状又は分 岐状のオクタデカン酸、直鎖状又は分岐状のヒドロキシオクタデカン酸、直鎖状又は 分岐状のノナデカン酸、直鎖状又は分岐状のイコサン酸、直鎖状又は分岐状のヘン イコサン酸、直鎖状又は分岐状のドコサン酸、直鎖状又は分岐状のトリコサン酸、直 鎖状又は分岐状のテトラコサン酸等の飽和脂肪酸、アクリル酸、直鎖状又は分岐状 のブテン酸、直鎖状又は分岐状のペンテン酸、直鎖状又は分岐状のヘキセン酸、直 鎖状又は分岐状のヘプテン酸、直鎖状又は分岐状のオクテン酸、直鎖状又は分岐 状のノネン酸、直鎖状又は分岐状のデセン酸、直鎖状又は分岐状のウンデセン酸、 直鎖状又は分岐状のドデセン酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン酸、直鎖状又は分 岐状のテトラデセン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデセン酸、直鎖状又は分岐状の ヘキサデセン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデセン酸、直鎖状又は分岐状のオクタ デセン酸、直鎖状又は分岐状のヒドロキシオクタデセン酸、直鎖状又は分岐状のノナ デセン酸、直鎖状又は分岐状のイコセン酸、直鎖状又は分岐状のヘンイコセン酸、 直鎖状又は分岐状のドコセン酸、直鎖状又は分岐状のトリコセン酸、直鎖状又は分 岐状のテトラコセン酸等の不飽和脂肪酸、及びこれらの混合物等が挙げられる。これ らの中でも、加工効率及び工具寿命の向上並びに取扱性の点から、特に炭素数3〜 20の飽和脂肪酸、炭素数3~22の不飽和脂肪酸及びこれらの混合物が好ましく、 炭素数4~18の飽和脂肪酸、炭素数4~18の不飽和脂肪酸及びこれらの混合物が より好ましく、炭素数4~18の不飽和脂肪酸がさらに好ましく、べたつき防止性の点 からは炭素数4~18の飽和脂肪酸がさらに好ましい。

[0153] 多塩基酸としては炭素数2~16の二塩基酸及びトリメリット酸等が挙げられる。炭素数2~16の二塩基酸としては、直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものでも不飽和のものでもよい。具体的には例えば、エタン二酸、プロパン二酸、直鎖状又は分岐状のブタン二酸、直鎖状又は分岐状のペンタン二酸、直鎖状又は分岐状のヘナタン二酸、直鎖状又は分岐状のオクタン二酸、直鎖状又は分岐状のオクタン二酸、直鎖状又は分岐状のオクタン二酸、直鎖状又は分岐状のオクタン二

酸、直鎖状又は分岐状のノナン二酸、直鎖状又は分岐状のデカン二酸、直鎖状又は分岐状のウンデカン二酸、直鎖状又は分岐状のドデカン二酸、直鎖状又は分岐状のトリデカン二酸、直鎖状又は分岐状のテトラデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプテン二酸、直鎖状又は分岐状のオクテン二酸、直鎖状又は分岐状のノネン二酸、直鎖状又は分岐状のデセン二酸、直鎖状又は分岐状のウンデセン二酸、直鎖状又は分岐状のドデセン二酸、直鎖状又は分岐状のウンデセン二酸、直鎖状又は分岐状のドデセン二酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン二酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン二酸、直鎖状又は分岐状のテトラデセン二酸、直鎖状又は分岐状のペキサデセン二酸、直鎖状又は分岐状のペキサデセン二酸及びこれらの混合物等が挙げられる。

- [0154] エステル油性剤におけるアルコールと酸との組み合わせは任意であって特に制限されないが、本発明で使用可能なエステル油性剤としては、例えば下記のエステルを挙げることができる。
  - (G-1)一価アルコールと一塩基酸とのエステル
  - (G-2)多価アルコールと一塩基酸とのエステル
  - (G-3)一価アルコールと多塩基酸とのエステル
  - (G-4)多価アルコールと多塩基酸とのエステル
  - (G-5)一価アルコール、多価アルコールとの混合物と多塩基酸との混合エステル
  - (G-6)多価アルコールと一塩基酸、多塩基酸との混合物との混合エステル
  - (G-7)一価アルコール、多価アルコールとの混合物と一塩基酸、多塩基酸との混合エステル。
- [0155] なお、アルコール成分として多価アルコールを用いた場合、多価アルコール中の水酸基全てがエステル化された完全エステルでもよく、あるいは水酸基の一部がエステル化されず水酸基のままで残っている部分エステルでもよい。また、カルボン酸成分として多塩基酸を用いた場合、多塩基酸中のカルボキシル基全てがエステル化された完全エステルでもよく、あるいはカルボキシル基の一部がエステル化されずカルボキシル基のままで残っている部分エステルであってもよい。
- [0156] エステル油性剤の合計炭素数には特に制限はないが、加工効率及び工具寿命の

WO 2005/063947 49 PCT/JP2004/019040

向上の点から、合計炭素数が7以上のエステルが好ましく、9以上のエステルが更に 好ましく、11以上のエステルが最も好ましい。また、ステインや腐食の発生を増大さ せない点、並びに有機材料との適合性の点から、合計炭素数が60以下のエステル が好ましく、45以下のエステルがより好ましく、26以下のエステルが更に好ましく、24 以下のエステルが一層好ましく、22以下のエステルが最も好ましい。

- [0157] (H) 多価アルコールのハイドロカルビルエーテルを構成する多価アルコールとして は、通常2~10価、好ましくは2~6価のものが用いられる。2~10の多価アルコール としては、具体的には例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレ ングリコール(エチレングリコールの3~15量体)、プロピレングリコール、ジプロピレン グリコール、ポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの3~15量体)、1,3-プ ロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオ ール、2-メチル-1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2 ーペンタンジオール、1,3ーペンタンジオール、1,4ーペンタンジオール、1,5ーペン タンジオール、ネオペンチルグリコール等の2価アルコール;グリセリン、ポリグリセリン (グリセリンの2~8量体、例えばジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等)、トリメ チロールアルカン(トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン 等)及びこれらの2~8量体、ペンタエリスリトール及びこれらの2~4量体、1.2.4~ ブタントリオール、1, 3, 5―ペンタントリオール、1, 2, 6―ヘキサントリオール、1, 2, 3, 4-ブタンテトロール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、ア ドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の多価アルコール:キシロー ス、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノ ース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、スクロース 等の糖類、及びこれらの混合物等が挙げられる。
- [0158] これらの多価アルコールの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール(エチレングリコールの3~10量体)、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの3~10量体)、1,3-プロパンジオール、2-メチルー1,2-プロパンジオール、2-メチルー1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トリメ

チロールアルカン(トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン等)及びこれらの2〜4量体、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1, 2, 4ーブタントリオール、1, 3, 5〜ペンタントリオール、1, 2, 6〜ヘキサントリオール、1, 2, 3, 4〜ブタンテトロール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の2〜6価の多価アルコール及びこれらの混合物等が好ましい。さらにより好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、及びこれらの混合物等である。これらの中でも、加工効率及び工具寿命の向上の点から、グリセリンが最も好ましい。

- [0159] (H)多価アルコールのハイドロカルビルエーテルとしては、上記多価アルコールの水酸基の一部又は全部をハイドロカルビルエーテル化したものが使用できる。加工効率及び工具寿命の向上の点からは、多価アルコールの水酸基の一部をハイドロカルビルエーテル化したもの(部分エーテル化物)が好ましい。ここでいうハイドロカルビル基とは、炭素数1~24のアルキル基、炭素数2~24のアルケニル基、炭素数5~7のシクロアルキル基、炭素数6~11のアルキルシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~18のアルキルアリール基、炭素数7~18のアリールアルキル基等の炭素数1~24の炭化水素基を表す。
- [0160] 炭素数1~24のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、直鎖又は分枝のペンチル基、直鎖又は分枝のヘキシル基、直鎖又は分枝のヘプチル基、直鎖又は分枝のアシル基、直鎖又は分枝のアシル基、直鎖又は分枝のアシル基、直鎖又は分枝のアシル基、直鎖又は分枝のトリデシル基、直鎖又は分枝のアトラデシル基、直鎖又は分枝のペンタデシル基、直鎖又は分枝のオクタデシル基、直鎖又は分枝のイカタデシル基、直鎖又は分枝のイカタデシル基、直鎖又は分枝のイカタデシル基、直鎖又は分枝のイカシル基、直鎖又は分枝のイカシル基、直鎖又は分枝のイカシル基、直鎖又は分枝のイカシル基、直鎖又は分枝のイカシル基、直鎖又は分枝のイカシル基、直鎖又は分枝のイカシル基、直鎖又は分枝のアトラカシル基等が挙げられる。
- [0161] 炭素数2~24のアルケニル基としては、ビニル基、直鎖又は分枝のプロペニル基、

直鎖又は分枝のブテニル基、直鎖又は分枝のペンテニル基、直鎖又は分枝のヘキセニル基、直鎖又は分枝のヘプテニル基、直鎖又は分枝のオクテニル基、直鎖又は分枝のウンデセニル基、直鎖又は分枝のウンデセニル基、直鎖又は分枝のウンデセニル基、直鎖又は分枝のトリデセニル基、直鎖又は分枝のトリデセニル基、直鎖又は分枝のヘキサデセニル基、直鎖又は分枝のヘプタデセニル基、直鎖又は分枝のヘキサデセニル基、直鎖又は分枝のヘプタデセニル基、直鎖又は分枝のオクタデセニル基、直鎖又は分枝のヘンイコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又

- [0162] 炭素数5~7のシクロアルキル基としては、シクリペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。炭素数6~11のアルキルシクロアルキル基としては、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルエチルシクロペンチル基(全ての構造異性体を含む。)、ジエチルシクロペンチル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルエチルシクロヘキシル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルエチルシクロヘキシル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルンクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルエチルシクロヘプチル基(全ての構造異性体を含む。)、メチルエチルシクロヘプチル基(全ての構造異性体を含む。)、ジエチルシクロヘプチル基(全ての構造異性体を含む。)、ジエチルシクロヘプチル基(全ての構造異性体を含む。)、ジエチルシクロヘプチル基(全ての構造異性体を含む。)等が挙げられる。
- [0163] 炭素数6~10のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素数7~18のアルキルアリール基としては、トリル基(全ての構造異性体を含む。)、キシリル基(全ての構造異性体を含む。)、エチルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のプロピルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のペンチは分枝のブチルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のペンチルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のヘキシルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のヘプチルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のヘプチルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のノニルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝の

デシルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のウンデシルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)、直鎖又は分枝のドデシルフェニル基(全ての構造異性体を含む。)等が挙げられる。

- [0164] 炭素数7~12のアリールアルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基(プロピル基の異性体を含む。)フェニルブチル基(ブチル基の異性体を含む。)、フェニルペンチル基(ペンチル基の異性体を含む。)、フェニルヘキシル基(ヘキシル基の異性体を含む。)等が挙げられる。
- [0165] これらの中では、加工効率及び工具寿命の向上の点から、炭素数2~18の直鎖又は分枝のアルキル基、炭素数2~18の直鎖又は分枝のアルケニル基が好ましく、炭素数3~12の直鎖又は分枝のアルキル基、オレイル基(オレイルアルコールから水酸基を除いた残基)がより好ましい。
- [0166] (I)アミンとしては、モノアミンが好ましく使用される。モノアミンの炭素数は、好ましくは6~24であり、より好ましくは12~24である。ここでいう炭素数とはモノアミンに含まれる総炭素数の意味であり、モノアミンが2個以上の炭化水素基を有する場合にはその合計炭素数を表す。
- [0167] 本発明で用いられるモノアミンとしては、第1級モノアミン、第2級モノアミン、第3級モノアミンの何れもが使用可能であるが、加工効率及び工具寿命の向上の点から、第1級モノアミンが好ましい。
- [0168] モノアミンの窒素原子に結合する炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等の何れもが使用可能であるが、加工効率及び工具寿命の向上の点から、アルキル基又はアルケニル基であることが好ましい。アルキル基、アルケニル基としては、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであっても良いが、加工効率及び工具寿命の向上の点から、直鎖状のものが好ましい。
- [0169] 本発明で用いられるモノアミンの好ましいものとしては、具体的には例えば、ヘキシルアミン(全ての異性体を含む)、ヘプチルアミン(全ての異性体を含む)、オクチルアミン(全ての異性体を含む)、デシルアミン(全ての異性体を含む)、デシルアミン(全ての異性体を含む)、デシルアミン(全ての異性体を含む)、ドデシルアミン(全ての異性体を含む)、ドデシルアミン(全ての

異性体を含む)、トリデシルアミン(全ての異性体を含む)、テトラデシルアミン(全ての異性体を含む)、ペンタデシルアミン(全ての異性体を含む)、ペキサデシルアミン(全ての異性体を含む)、オクタデシルアミン(全ての異性体を含む)、オクタデシルアミン(全ての異性体を含む)、イコシルアミン(全ての異性体を含む)、イコシルアミン(全ての異性体を含む)、ドコシルアミン(全ての異性体を含む)、ドコシルアミン(全ての異性体を含む)、ドコシルアミン(全ての異性体を含む)、ドコシルアミン(全ての異性体を含む)、テトラコシルアミン(全ての異性体を含む)、オクタデセニルアミン(全ての異性体を含む)(オレイルアミン等を含む)及びこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。これらの中でも、加工効率及び工具寿命の向上の点から、炭素数12~24の第1級モノアミンが好ましく、炭素数14~20の第1級モノアミンがより好ましく、炭素数16~18の第1級モノアミンがさらに好ましい。

- [0170] 本発明においては、上記油性剤(A)〜(H)の中から選ばれる1種のみを用いてもよく、また2種以上の混合物を用いてもよい。これらの中でも、加工効率及び工具寿命の向上の点から、(B)カルボン酸及び(H)アミンから選ばれる1種または2種以上の混合物であることが好ましい。
- [0171] 上記油性剤の含有量は特に制限はないが、加工効率及び工具寿命の向上の点から、組成物全量基準で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。また、安定性の点から、油性剤の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。
- [0172] また、本発明の金属加工油は、極圧剤を更に含有することが好ましい。好ましい極 圧剤としては、後述する硫黄化合物及びリン化合物が挙げられる。
- [0173] 本発明で用いられる硫黄化合物としては、金属加工油組成物の特性を損なわない限りにおいて特に制限されないが、ジハイドロカルビルポリサルファイド、硫化エステル、硫化鉱油、ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデン化合物及びジチオカルバミン酸モリブデンが好ましく用いられる。
- [0174] ジハイドロカルビルポリサルファイドとは、一般的にポリサルファイド又は硫化オレフィンと呼ばれる硫黄系化合物であり、具体的には下記一般式(2-5):

WO 2005/063947 54 PCT/JP2004/019040

$$R^8 - S_b - R^9$$
 (2-5)

[0175] [式(2-5)中、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数3~20の 直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアル キルアリール基あるいは炭素数6~20のアリールアルキル基を表し、hは2~6、好ま しくは2~5の整数を表す]

で表される化合物を意味する。上記一般式(2-5)中のR<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>としては、具体的に は、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ter tーブチル基、直鎖又は分枝ペンチル基、直鎖又は分枝ヘキシル基、直鎖又は分枝 ヘプチル基、直鎖又は分枝オクチル基、直鎖又は分枝ノニル基、直鎖又は分枝デシ ル基、直鎖又は分枝ウンデシル基、直鎖又は分枝ドデシル基、直鎖又は分枝トリデ シル基、直鎖又は分枝テトラデシル基、直鎖又は分枝ペンタデシル基、直鎖又は分 枝へキサデシル基、直鎖又は分枝へプタデシル基、直鎖又は分枝オクタデシル基、 直鎖又は分枝ノナデシル基、直鎖又は分枝イコシル基などの直鎖状又は分枝状の アルキル基:フェニル基、ナフチル基などのアリール基:トリル基(全ての構造異性体 を含む)、エチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝プロピルフ エニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ブチルフェニル基(全ての構造 異性体を含む)、直鎖又は分枝ペンチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直 鎖又は分枝へキシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝へプチ ルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝オクチルフェニル基(全て の構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ノニルフェニル基(全ての構造異性体を含む) 、直鎖又は分枝デシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ウン デシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ドデシルフェニル基( 全ての構造異性体を含む)、キシリル基(全ての構造異性体を含む)、エチルメチル フェニル基(全ての構造異性体を含む)、ジエチルフェニル基(全ての構造異性体を 含む)、ジ(直鎖又は分枝)プロピルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖 又は分枝)ブチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、メチルナフチル基(全て の構造異性体を含む)、エチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分 枝プロピルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ブチルナフチル

WO 2005/063947 55 PCT/JP2004/019040

基(全ての構造異性体を含む)、ジメチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、 エチルメチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジエチルナフチル基(全ての 構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)プロピルナフチル基(全ての構造異性体を 含む)、ジ(直鎖又は分枝)ブチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)などのアル キルアリール基:ベンジル基、フェニルエチル基(全ての異性体を含む)、フェニルプ ロピル基(全ての異性体を含む)などのアリールアルキル基:などを挙げることができ る。これらの中でも、一般式(2-5)中のR<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>としては、プロピレン、1-ブテン又 はイソブチレンから誘導された炭素数3~18のアルキル基、又は炭素数6~8のアリ ール基、アルキルアリール基あるいはアリールアルキル基であることが好ましく、これ らの基としては例えば、イソプロピル基、プロピレン2量体から誘導される分枝状へキ シル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン3量体から誘導される分枝状ノニ ル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン4量体から誘導される分枝状ドデシ ル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン5量体から誘導される分枝状ペンタ デシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン6量体から誘導される分枝状オ クタデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-ブ テン2量体から誘導される分枝状オクチル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブ チレン2量体から誘導される分枝状オクチル基(全ての分枝状異性体を含む)、1-ブ テン3量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブ チレン3量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、1-ブ テン4量体から誘導される分枝状ヘキサデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、イ ソブチレン4量体から誘導される分枝状へキサデシル基(全ての分枝状異性体を含 む)などのアルキル基:フェニル基、トリル基(全ての構造異性体を含む)、エチルフェ ニル基(全ての構造異性体を含む)、キシリル基(全ての構造異性体を含む)などのア ルキルアリール基:ベンジル基、フェニルエチル基(全ての異性体を含む)などのアリ ールアルキル基が挙げられる。

[0176] さらに、上記一般式(2-5)中のR<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>としては、加工効率及び工具寿命の向上の点から、別個に、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数3~18の分枝状アルキル基であることがより好ましく、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数6

~15の分枝状アルキル基であることが特に好ましい。

- [0177] 硫化エステルとしては、具体的には例えば、牛脂、豚脂、魚脂、菜種油、大豆油などの動植物油脂;不飽和脂肪酸(オレイン酸、リノール酸又は上記の動植物油脂から抽出された脂肪酸類などを含む)と各種アルコールとを反応させて得られる不飽和脂肪酸エステル;及びこれらの混合物などを任意の方法で硫化することにより得られるものが挙げられる。
- [0178] 硫化鉱油とは、鉱油に単体硫黄を溶解させたものをいう。ここで、本発明にかかる 硫化鉱油に用いられる鉱油としては特に制限されないが、具体的には、具体的には 、原油に常圧蒸留及び減圧蒸留を施して得られる潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤 抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理など の精製処理を適宜組み合わせて精製したパラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油などが 挙げられる。また、単体硫黄としては、塊状、粉末状、溶融液体状等いずれの形態の ものを用いてもよいが、粉末状又は溶融液体状の単体硫黄を用いると基油への溶解 を効率よく行うことができるので好ましい。なお、溶融液体状の単体硫黄は液体同士 を混合するので溶解作業を非常に短時間で行うことができるという利点を有している が、単体硫黄の融点以上で取り扱わねばならず、加熱設備などの特別な装置を必要 としたり、高温雰囲気下での取り扱いとなるため危険を伴うなど取り扱いが必ずしも容 易ではない。これに対して、粉末状の単体硫黄は、安価で取り扱いが容易であり、し かも溶解に要する時間が十分に短いので特に好ましい。また、本発明にかかる硫化 鉱油における硫黄含有量に特に制限はないが、通常、硫化鉱油全量を基準として好 ましくは0.05~1.0質量%であり、より好ましくは0.1~0.5質量%である。
- [0179] ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデン化合物及びジチオカルバミン酸モリブデン化合物とは、それぞれ下記一般式(2-6)~(2-9):

[化16]

$$R^{10}O$$
 S S  $OR^{12}$  (2-6)

[化17]

$$R^{14}$$
  $N - C - S - Zn - S - C - N$   $R^{16}$   $R^{15}$   $R^{15}$ 

[化18]

$$R^{18}O$$
  $S$   $M_0$   $M_0$   $M_0$   $P$   $OR^{20}$   $(2-8)$ 

[化19]

[式(2-6)〜(2-9)中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1以上の炭化水素基を表し、 $X^1$ 及び $X^2$ はそれぞれ酸素原子又は硫黄原子を表す〕で表される化合物を意味する。

[0180] ここで、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup> 及びR<sup>25</sup>で表される炭化水素基の具体例を例示すれば、メチル基、エチル基、プロピル基(すべての分枝異性体を含む)、ブチル基(すべての分枝異性体を含む)、ペンチル基(すべての分枝異性体を含む)、ヘキシル基(すべての分枝異性体を含む)、ヘプチル基(すべての分枝異性体を含む)、オクチル基(すべての分枝異性体を含む)、ノニル基(すべての分枝異性体を含む)、デシル基(すべての分枝異性対を含む)、ウンデシル基(すべての分枝異性対を含む)、ドデシル基(すべての分枝異性対を含む)、トリデシル基(すべての分枝異性対を含む)、アトラデシル基(すべての分枝異性対を含む)、ペンタデシル基(すべての分枝異性対を含む)、ヘキサデシル基

WO 2005/063947 58 PCT/JP2004/019040

(すべての分枝異性対を含む)、ヘプタデシル基(すべての分枝異性対を含む)、オ クタデシル基(すべての分枝異性対を含む)、ノナデシル基(すべての分枝異性対を 含む)、イコシル基(すべての分枝異性対を含む)、ヘンイコシル基(すべての分枝異 性対を含む)、ドコシル基(すべての分枝異性対を含む)、トリコシル基(すべての分 枝異性対を含む)、テトラコシル基(すべての分枝異性対を含む)などのアルキル基; シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などのシクロアルキル基:メ チルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、エチルシクロペンチル基(す べての置換異性体を含む)、ジメチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む )、プロピルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエ チルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチルシクロペンチル基( すべての置換異性体を含む)、ブチルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置 換異性体を含む)、メチルプロピルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置換異 性体を含む)、ジエチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエ チルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、メチルシクロヘキシル基(すべ ての置換異性体を含む)、エチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、 ジメチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘキシル基 (すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘキシル基(すべ ての置換異性体を含む)、トリメチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む) 、ブチルシクロヘキシル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロ ピルシクロヘキシル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロ ヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘキシル基(すべ ての置換異性体を含む)、メチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、 エチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルシクロヘプチル基( すべての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘプチル基(すべての分枝異性体、置 換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、ト リメチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルシクロヘプチル基( すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘプチル基(すべ ての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘプチル基(すべての置換

異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)な どのアルキルシクロアルキル基:フェニル基、ナフチル基などのアリール基:トリル基( すべての置換異性体を含む)、キシリル基(すべての置換異性体を含む)、エチルフ エニル基(すべての置換異性体を含む)、プロピルフェニル基(すべての分枝異性体 、置換異性体を含む)、メチルエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、トリ メチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルフェニル基(すべての分枝 異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルフェニル基(すべての分枝異性体、置 換異性体を含む)、ジエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエ チルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ペンチルフェニル基(すべての分枝 異性体、置換異性体を含む)、ヘキシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異 性体を含む)、ヘプチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、オ クチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ノニルフェニル基(す べての分枝異性体、置換異性体を含む)、デシルフェニル基(すべての分枝異性体 、置換異性体を含む)、ウンデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を 含む)、ドデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、トリデシル フェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、テトラデシルフェニル基(す べての分枝異性体、置換異性体を含む)、ペンタデシルフェニル基(すべての分枝異 性体、置換異性体を含む)、ヘキサデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異 性体を含む)、ヘプタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む) 、オクタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)などのアルキ ルアリール基;ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基(すべての分枝異性 体を含む)、フェニルブチル基(すべての分枝異性体を含む)などのアリールアルキ ル基などが挙げられる。

- [0181] 本発明においては、上記硫黄化合物の中でも、ジハイドロカルビルポリサルファイド 及び硫化エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いると、加工効率及び工 具寿命の向上効果が一層高水準で得られるので好ましい。
- [0182] また、本発明にかかるリン化合物としては、具体的には例えば、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル、亜リン酸

WO 2005/063947 60 PCT/JP2004/019040

エステル及びフォスフォロチオネート、下記一般式(2-10)又は(2-11)で表されるリン化合物の金属塩等が挙げられる。これらのリン化合物は、リン酸、亜リン酸又はチオリン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体が挙げられる。

[化20]

$$R^{26}$$
— $X^3$ — $P$ — $X^5$ — $R^{28}$   
 $X^4$ — $R^{27}$  (2-10)

[式(2-10)中、 $X^3$ 、 $X^4$ 及び $X^5$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、 $X^3$ 、 $X^4$ 又は $X^5$ の少なくとも2つは酸素原子であり、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、及び $R^{28}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を表す]

[化21]

$$\begin{array}{c|cccc}
X^9 \\
\parallel \\
R^{29} - X^6 - P - X^8 - R^{31} \\
\downarrow \\
X^7 - R^{30}
\end{array}$$
(2-11)

[式(2-11)中、 $X^6$ 、 $X^7$ 、 $X^8$ 及び $X^9$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、 $X^6$ 、 $X^7$ 、 $X^8$ 又は $X^9$ の少なくとも3つは酸素原子であり、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 及び $R^{31}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1~30の炭化水素基を表す。]

[0183] より具体的には、リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニ

ルジフェニルホスフェート等;

- [0185] 酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジへプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン等のアミンとの塩等;
- [0186] 塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエ チルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス[ジ( クロロアルキル)]ホスフェート等;
- [0187] 亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、ト

リペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレ

62

PCT/JP2004/019040

WO 2005/063947

ジルホスファイト等:

- [0188] フォスフォロチオネートとしては、トリブチルフォスフォロチオネート、トリペンチルフォ スフォロチオネート、トリヘキシルフォスフォロチオネート、トリヘプチルフォスフォロチ オネート、トリオクチルフォスフォロチオネート、トリノニルフォスフォロチオネート、トリデ シルフォスフォロチオネート、トリウンデシルフォスフォロチオネート、トリドデシルフォス フォロチオネート、トリトリデシルフォスフォロチオネート、トリテトラデシルフォスフォロ チオネート、トリペンタデシルフォスフォロチオネート、トリヘキサデシルフォスフォロチ オネート、トリヘプタデシルフォスフォロチオネート、トリオクタデシルフォスフォロチオ ネート、トリオレイルフォスフォロチオネート、トリフェニルフォスフォロチオネート、トリク レジルフォスフォロチオネート、トリキシレニルフォスフォロチオネート、クレジルジフェ ニルフォスフォロチオネート、キシレニルジフェニルフォスフォロチオネート、トリス(n-プロピルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(イソプロピルフェニル)フォスフォロ チオネート、トリス(n-ブチルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(イソブチルフェ ニル)フォスフォロチオネート、トリス(s-ブチルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス (t-ブチルフェニル)フォスフォロチオネート等 が挙げられる。
- [0189] また、上記一般式(2-10)又は(2-11)で表されるリン化合物の金属塩に関し、式中のR<sup>26</sup>~R<sup>31</sup>で表される炭素数1~30の炭化水素基としては、具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。
- [0190] 上記アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)が挙げられる。

- [0191] 上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5~7のシクロアルキル基を挙げることができる。また上記アルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、ジメチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6~11のアルキルシクロアルキル基(アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である)が挙げられる。
- [0192] 上記アルケニル基としては、例えば、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等のアルケニル基(これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である)が挙げられる。
- [0193] 上記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。また上記アルキルアリール基としては、例えば、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数7~18のアルキルアリール基(アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である)が挙げられる。
- [0194] 上記アリールアルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニル プロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素 数7~12のアリールアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)が 挙げられる。
- [0195] R<sup>26</sup>~R<sup>31</sup>で表される炭素数1~30の炭化水素基は、炭素数1~30のアルキル基 又は炭素数6~24のアリール基であることが好ましく、更に好ましくは炭素数3~18 のアルキル基、更に好ましくは炭素数4~12のアルキル基である。

- [0196]  $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 及び $R^{28}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は上記炭化水素基を表すが、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 及び $R^{28}$ のうち、1~3個が上記炭化水素基であることが好ましく、1~2個が上記炭化水素基であることがより好ましく、2個が上記炭化水素基であることがさらに好ましい。
- [0197] また、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>及びR<sup>31</sup>は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は上記 炭化水素基を表すが、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>及びR<sup>31</sup>のうち、1~3個が上記炭化水素基であること が好ましく、1~2個が上記炭化水素基であることがより好ましく、2個が上記炭化水 素基であることがさらに好ましい。
- [0198] 一般式(2-10)で表されるリン化合物において、 $X^3-X^5$ のうちの少なくとも2つは酸素原子であることが必要であるが、 $X^3-X^5$ の全てが酸素原子であることが好ましい。
- [0199] また、一般式(2-11)で表されるリン化合物において、 $X^6 \sim X^9$ のうちの少なくとも3 つは酸素原子であることが必要であるが、 $X^6 \sim X^9$ の全てが酸素原子であることが好ましい。
- [0200] 一般式(2-10)で表されるリン化合物としては、例えば、亜リン酸、モノチオ亜リン酸;上記炭素数1~30の炭化水素基を1つ有する亜リン酸モノエステル、モノチオ亜リン酸モノエステル;上記炭素数1~30の炭化水素基を2つ有する亜リン酸ジエステル、モノチオ亜リン酸ジエステル;上記炭素数1~30の炭化水素基を3つ有する亜リン酸トリエステル、モノチオ亜リン酸トリエステル;及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステルが好ましく、亜リン酸ジエステルがより好ましい。
- [0201] また、一般式(2-11)で表されるリン化合物としては、例えば、リン酸、モノチオリン酸; 上記炭素数1~30の炭化水素基を1つ有するリン酸モノエステル、モノチオリン酸モノエステル; 上記炭素数1~30の炭化水素基を2つ有するリン酸ジエステル、モノチオリン酸ジエステル; 上記炭素数1~30の炭化水素基を3つ有するリン酸トリエステル、モノチオリン酸トリエステル; 及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、リン酸モノエステル、リン酸ジエステルが好ましく、リン酸ジエステルがより好ましい。
- [0202] 一般式(2-10)又は(2-11)で表されるリン化合物の金属塩としては、当該リン化合物の酸性水素の一部又は全部を金属塩基で中和した塩が挙げられる。かかる金

属塩基としては、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩化物等が挙げられ、その金属としては、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、銅、鉄、鉛、ニッケル、銀、マンガン等の重金属等が挙げられる。これらの中ではカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属及び亜鉛が好ましい。

[0203] 上記リン化合物の金属塩は、金属の価数やリン化合物のOH基あるいはSH基の数に応じその構造が異なり、従ってその構造については何ら限定されないが、例えば、酸化亜鉛1molとリン酸ジエステル(OH基が1つ)2molを反応させた場合、下記式(2-12)で表される構造の化合物が主成分として得られると考えられるが、ポリマー化した分子も存在していると考えられる。

[化22]

$$\begin{bmatrix} R & O & P & O \\ & & & \\ & & O & P & O \end{bmatrix}$$
 Zn (2-12)

また、例えば、酸化亜鉛1molとリン酸モノエステル(OH基が2つ)1molとを反応させた場合、下記式(2-13)で表される構造の化合物が主成分として得られると考えられるが、ポリマー化した分子も存在していると考えられる。

[化23]

$$R \longrightarrow O \longrightarrow P \longrightarrow Zn \qquad (2-13)$$

[0204] また、これらの2種以上の混合物も使用できる。

[0205] 本発明においては、上記リン化合物の中でも、より高い加工効率及び工具寿命の 向上効果が得られることから、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、及び酸性リン酸 エステルのアミン塩が好ましい。

- [0206] また、第2実施形態にかかる金属加工用油剤は、後述するように、金属加工以外の用途に適用可能であるが、第2実施形態にかかる金属加工用油剤を工作機械の摺動面用油として使用する場合には、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩を含有することが好ましい。また、第2実施形態にかかる金属加工用油剤を油圧作動油として使用する場合には、リン酸エステルが好ましい。さらに、摺動面用油と油圧作動油との兼用油として用いる場合には、酸性リン酸エステル及び酸性リン酸エステルのアミン塩から選ばれる少なくとも1種と、リン酸エステルと、を組み合わせて用いることが好ましい。
- [0207] 第2実施形態にかかる金属加工用油剤は、硫黄化合物又はリン化合物の一方のみを含有するものであってもよく、硫黄化合物とリン化合物との双方を含有するものであってもよい。加工効率及び工具寿命の向上効果がより高められる点からは、リン化合物、又は硫黄化合物及びリン化合物の双方を含有することが好ましく、硫黄化合物とリン化合物との双方を含有することがより好ましい。
- [0208] 上記極圧剤の含有量は任意であるが、加工効率及び工具寿命の向上の点から、 組成物全量基準で、0.005質量%以上であることが好ましく、0.01質量%以上で あることがより好ましく、0.05質量%以上であることがさらにより好ましい。また、異常 摩耗の防止の点から、極圧剤の含有量は、組成物全量基準で、15質量%以下であ ることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、7質量%以下であることが さらにより好ましい。
- [0209] 本発明においては、上述の油性剤又は極圧剤の一方のみを用いてもよいが、一層 高い加工効率及び工具寿命の向上効果を達成できる点から、油性剤と極圧剤とを併 用することが好ましい。
- [0210] また、第2実施形態にかかる金属加工用油剤においては、より優れた加工効率及び工具寿命が得られる点から、有機酸塩を含有することが好ましい。有機酸塩としては、スルフォネート、フェネート、サリシレート、並びにこれらの混合物が好ましく用いられる。これらの有機酸塩の陽性成分としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属;マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属;アンモニア、炭素数1~3のアルキル基を有するアルキルアミン(モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチ

ルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミンなど)、炭素数1~3のアルカノール基を有するアルカノールアミン(モノメタノールアミン、ジメタノールアミン、トリメタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミンなど)などのアミン、亜鉛などが挙げられるが、これらの中でもアルカリ金属又はアルカリ土類金属が好ましく、カルシウムが特に好ましい。有機酸塩の陽性成分がアルカリ金属又はアルカリ土類金属であると、より高い潤滑性が得られる傾向にある。

- [0211] 有機酸塩の全塩基価は、好ましくは50~500mgKOH/gであり、より好ましくは1 00~450mgKOH/gである。有機酸塩の全塩基価が100mgKOH/g未満の場合は有機酸塩の添加による潤滑性向上効果が不十分となる傾向にあり、他方、全塩基価が500mgKOH/gを超える有機酸塩は、通常、製造が非常に難しく入手が困難であるため、それぞれ好ましくない。なお、ここでいう全塩基価とは、JIS K 25 01「石油製品及び潤滑油ー中和価試験方法」の7. に準拠して測定される過塩素酸法による全塩基価「mgKOH/g]をいう。
- [0212] また、有機酸塩の含有量は、組成物全量基準で好ましくは0.1~30質量%であり、より好ましくは0.5~25質量%であり、さらに好ましくは1~20質量%である。有機酸塩の含有量が前記下限値未満の場合、有機酸塩の添加による加工効率及び工具寿命の向上効果が不十分となる傾向にあり、他方、前記上限値を超えると金属加工油組成物の安定性が低下して析出物が生じやすくなる傾向にある。
- [0213] スルフォネートは、任意の方法によって製造されたものが使用可能である。例えば、分子量100~1500、好ましくは200~700のアルキル芳香族化合物をスルフォン化することによって得られるアルキル芳香族スルフォン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩及びこれらの混合物などが使用できる。ここでいうアルキル芳香族スルフォン酸としては、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルフォン他したものや、ホワイトオイル製造時に副生する、いわゆるマホガニー酸などの石油スルフォン酸や、洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントから副生したり、ポリオレフィンをベンゼンにアルキル化することにより得られる直鎖状又は分枝状の

アルキル基を有するアルキルベンゼンをスルフォン化したもの、あるいはジノニルナフタレンなどのアルキルナフタレンをスルフォン化したものなどの合成スルフォン酸などが挙げられる。また、上記のアルキル芳香族スルフォン酸と、アルカリ金属の塩基(アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物など)、アルカリ土類金属の塩基(アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物など)又は上述したアミン(アンモニア、アルキルアミンやアルカノールアミンなど)とを反応させて得られるいわゆる中性(正塩)スルフォネート;中性(正塩)スルフォネートと、過剰のアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンを水の存在下で加熱することにより得られるいわゆる塩基性スルフォネート;炭酸ガスの存在下で中性(正塩)スルフォネートをアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンと反応させることにより得られるいわゆる炭酸塩過塩基性(超塩基性)スルフォネート;中性(正塩)スルフォネートをアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンと反応させることにより得られるいわゆる炭酸塩過塩基性(超塩基性)スルフォネートとホウ酸又は無水ホウ酸などのホウ酸化合物と反応させたり、又は炭酸塩過塩基性(超塩基性)スルフォネートとホウ酸又は無水ホウ酸などのホウ酸化合物を反応させたり、又は炭酸塩過塩基性(超塩基性)スルフォネートとホウ酸又は無水ホウ酸などのホウ酸化合物を反応させることによって製造されるいわゆるホウ酸塩過塩基性(超塩基性)スルフォネート:及びこれらの混合物などが挙げられる。

[0214] また、フェネートとしては、具体的には、元素硫黄の存在下又は不存在下で、炭素数4~20のアルキル基を1~2個有するアルキルフェノールと、アルカリ金属の塩基(アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物など)、アルカリ土類金属の塩基(アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物など)又は上述したアミン(アンモニア、アルキルアミンやアルカノールアミンなど)とを反応させることにより得られる中性フェネート;中性フェネートと過剰のアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンを水の存在下で加熱することにより得られる、いわゆる塩基性フェネート;炭酸ガスの存在下で中性フェネートをアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンと反応させることにより得られる、いわゆる炭酸塩過塩基性(超塩基性)フェネート;中性フェネートをアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンならびにホウ酸又は無水ホウ酸などのホウ酸化合物と反応させたり、又は炭酸塩過塩基性(超塩基性)フェネートとホウ酸又は無水ホウ酸などのホウ酸化合物を反応させることによって製造される、いわゆるホウ酸塩過塩基性(超塩基性)フェネート:及びこれらの混合物などが挙げられ

る。

- [0215] さらに、サリシレートとしては、具体的には、元素硫黄の存在下又は不存在下で、炭素数4~20のアルキル基を1~2個有するアルキルサリチル酸と、アルカリ金属の塩基(アルカリ金属の塩基(アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物など)、アルカリ土類金属の塩基(アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物など)又は上述したアミン(アンモニア、アルキルアミンやアルカノールアミンなど)とを反応させることにより得られる中性サリシレート;中性サリシレートと、過剰のアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンを水の存在下で加熱することにより得られるいわゆる塩基性サリシレート;炭酸ガスの存在下で中性サリシレートをアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンと反応させることにより得られるいわゆる炭酸塩過塩基性(超塩基性)サリシレート;中性サリシレートをアルカリ金属の塩基、アルカリ土類金属の塩基又はアミンならびにホウ酸又は無水ホウ酸などのホウ酸化合物と反応させたり、又は炭酸塩過塩基性(超塩基性)金属サリシレートとホウ酸又は無水ホウ酸などのホウ酸化合物を反応させることによって製造されるいわゆるホウ酸塩過塩基性(超塩基性)サリシレート;及びこれらの混合物などが挙げられる。
- [0216] 本発明においては、有機酸塩を単独で用いてもよく、あるいは有機酸塩と他の添加剤とを組み合わせて用いてもよい。加工効率及び工具寿命がより高められる点からは、有機酸塩を上記の極圧剤と組み合わせて用いることが好ましく、硫黄化合物、リン化合物及び有機酸塩の3種を組み合わせて用いることが特に好ましい。
- [0217] また、第2実施形態にかかる金属加工用油剤は酸化防止剤を更に含有していることが好ましい。酸化防止剤の添加により、構成成分の変質によるべたつきを防止することができ、また、熱・酸化安定性を向上させることができる。
- [0218] 使用できる酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、 ジチオリン酸亜鉛系酸化防止剤、その他食品添加剤として使用されているものなど が挙げられる。
- [0219] フェノール系酸化防止剤としては、潤滑油の酸化防止剤として用いられる任意のフェノール系化合物が使用可能であり、特に制限されるものでないが、例えば下記の一般式(2-14)及び一般式(2-15)で表される化合物の中から選ばれる1種又は2

WO 2005/063947 70 PCT/JP2004/019040

種以上のアルキルフェノール化合物が好ましいものとして挙げられる。 [化24]

$$R^{32}$$
 $R^{34}$ 
 $R^{33}$ 
 $R^{33}$ 

[式(2-14)中、 $R^{32}$ は炭素数1~4のアルキル基を示し、 $R^{33}$ は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示し、 $R^{34}$ は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、下記一般式 (i) 又は(ii):

## [化25]

$$---R^{35}-C-OR^{36}$$

(-般式(i)中、 $R^{35}$ は炭素数1~6のアルキレン基を示し、 $R^{36}$ は炭素数1~24のアルキル基又はアルケニル基を示す。)

## [化26]

$$-(\mathsf{R}^{37})_{\mathsf{k}} \qquad \qquad \qquad \mathsf{P}^{38}$$
 OH

(一般式(ii)中、 $R^{37}$ は炭素数1~6のアルキレン基を示し、 $R^{38}$ は炭素数1~4のアルキル基を示し、 $R^{39}$ は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示し、 $R^{39}$ は水素原子又は炭素数10、10、11、11、12 です。)

で表される基を示す。]

[化27]

$$R^{40}$$
 $R^{44}$ 
 $R^{44}$ 
 $R^{45}$ 
 $R^{45}$ 
 $R^{45}$ 
 $R^{45}$ 
 $R^{45}$ 
 $R^{45}$ 
 $R^{45}$ 
 $R^{45}$ 
 $R^{45}$ 

[一般式(2-15)中、 $R^{40}$ 及び $R^{42}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1 -4のアルキル基を示し、 $R^{41}$ 及び $R^{43}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1-4のアルキル基を示し、 $R^{44}$ 及び $R^{45}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1-6のアルキレン基を示し、Aは炭素数1-18のアルキレン基又は下記の一般式(iii):

$$-R^{46}-S-R^{47}-$$
 (iii)

(-般式(iii)中、 $R^{46}$ 及び $R^{47}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数1~6のアルキレン基を示す)

で表される基を示す。]

[0220] 本発明に使用されるアミン系酸化防止剤としては、潤滑油の酸化防止剤として用いられる任意のアミン系化合物が使用可能であり、特に限定されるものではないが、例えば、下記の一般式(2-16)で表されるフェニルーαーナフチルアミン又はN-p-アルキルフェニルーαーナフチルアミン、並びに下記一般式(2-17)で表されるp, p'ージアルキルジフェニルアミンの中から選ばれる1種又は2種以上の芳香族アミンが好ましいものとして挙げられる。

[化28]

「式(2-16)中、R<sup>48</sup>は水素原子又はアルキル基を示す。]

WO 2005/063947

[代29]

$$R^{49}$$
 NH  $R^{50}$  (2-17)

72

PCT/JP2004/019040

[式(2-17)中、 $R^{49}$ 及び $R^{50}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれアルキル基を示す。]

- [0221] アミン系酸化防止剤の具体例としては、4-ブチル-4'-オクチルジフェニルアミン、フェニル $-\alpha$ -ナフチルアミン、オクチルフェニル $-\alpha$ -ナフチルアミン及びこれらの混合物などが挙げられる。
- [0222] 本発明に使用されるジチオリン酸亜鉛系酸化防止剤としては、具体的には、下記一般式(2-18)で表されるジチオリン酸亜鉛などが挙げられる。 [化30]

$$R^{51}O$$
 S S  $OR^{53}$  (2-18)

[式(2-18)中、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 及び $R^{54}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭化水素基を示す。]

[0223] また、食品添加剤として使用されている酸化防止剤も使用可能であり、上述したフェノール系酸化防止剤と一部重複するが、例えば、例えば、2,6-ジーtert-ブチルーp-クレゾール(DBPC)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジーtert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジーtert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-tert-ブチルーoークレゾール)、アスコルビン酸(ビタミンC)、アスコルビン酸の脂肪酸エステル、トコフェロール(ビタミンE)、3,5-ジーtert-ブチルー4ーヒドロキシアニソール、2ーtert-ブチルー4ーヒドロキシアニソール、1,2-ジィイドロー6-エトキシー2,2,4ートリメチルキノリン(エトキシキン)、2ー(1,1ージメチル)ー1、4ーベンゼンジオール(TBHQ)、2,4,5-トリヒドロキシブチロフェノン(THBP)

WO 2005/063947 73 PCT/JP2004/019040

を挙げることができる。

- [0224] これらの酸化防止剤の中でも、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、並びに上記食品添加剤として使用されているものが好ましい。さらに、生分解性を重視する場合には、上記食品添加剤として使用されているものがより好ましく、中でもアスコルビン酸(ビタミンC)、アスコルビン酸の脂肪酸エステル、トコフェロール(ビタミンE)、2,6ージーtertーブチルーpークレゾール(DBPC)、3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシアニソール、2ーtertーブチルー4ーヒドロキシアニソール、3ーtertーブチルー4ーヒドロキシアニソール、1,2ージハイドロー6ーエトキシー2,2,4ートリメチルキノリン(エトキシキン)、2ー(1,1ージメチル)ー1,4ーベンゼンジオール(TBHQ)、又は2,4,5ートリヒドロキシブチロフェノン(THBP)が好ましく、アスコルビン酸(ビタミンC)、アスコルビン酸の脂肪酸エステル、トコフェロール(ビタミンE)、2,6ージーtertーブチルーpークレゾール(DBPC)、又は3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシアニソールがより好ましい。
- [0225] 酸化防止剤の含有量は特に制限はないが、良好な熱・酸化安定性を維持させるためにその含有量は、組成物全量基準で0.01質量%以上が好ましく、更に好ましくは0.05質量%以上、最も好ましくは0.1質量%以上である。一方それ以上添加しても効果の向上が期待できないことからその含有量は10質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは5質量%以下であり、最も好ましくは3質量%以下である。
- [0226] また、第2実施形態にかかる金属加工用油剤には、上記した以外の従来公知の添加剤を含有することができる。かかる添加剤としては、例えば、上記したリン化合物、硫黄化合物以外の極圧剤(塩素系極圧剤を含む);ジエチレングリコールモノアルキルエーテル等の湿潤剤;アクリルポリマー、パラフィンワックス、マイクロワックス、スラックワックス、ポリオレフィンワックス等の造膜剤;脂肪酸アミン塩等の水置換剤;グラファイト、フッ化黒鉛、二硫化モリブデン、窒化ホウ素、ポリエチレン粉末等の固体潤滑剤;アミン、アルカノールアミン、アミド、カルボン酸、カルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸、リン酸塩、多価アルコールの部分エステル等の腐食防止剤;ベンゾトリアゾール、チアジアゾール等の金属不活性化剤;メチルシリコーン、フルオロシリコーン、ポリアクリレート等の消泡剤:アルケニルコハク酸イミド、ベンジルアミン、ポリアルケニルアミン

アミノアミド等の無灰分散剤;等が挙げられる。これらの公知の添加剤を併用する場合の含有量は特に制限されないが、これらの公知の添加剤の合計含有量が組成物全量基準で0.1~10質量%となるような量で添加するのが一般的である。

- [0227] なお、第2実施形態にかかる金属加工用油剤は、上述のように塩素系極圧剤などの塩素系添加剤を含有してもよいが、安全性の向上及び環境に対する負荷の低減の点からは、塩素系添加剤を含有しないことが好ましい。また、塩素濃度は、組成物全量基準で、1000質量ppm以下であることが好ましく、500質量ppm以下であることがより好ましく、200質量ppm以下であることが更に好ましく、100質量ppm以下であることが特に好ましい。
- [0228] 第2実施形態にかかる金属加工用油剤の動粘度は特に制限されないが、加工部位への供給容易性の点から、40℃における動粘度の上限値は200mm²/sであることが好ましく、更に好ましくは100mm²/sであり、更に好ましくは75mm²/sであり、最も好ましくは50mm²/sである。一方、その下限値は、1mm²/sであることが好ましく、更に好ましくは3mm²/sであり、最も好ましくは5mm²/sである。
- [0229] 上記構成を有する第2実施形態にかかる金属加工用油剤は、加工効率、工具寿命などの加工性能、更には取扱性に優れるものであるため、金属加工分野の広範な用途において好適に使用することができる。ここでいう金属加工とは、切削・研削加工に限定されず、広く金属加工全般を意味する。また、第2実施形態にかかる金属加工用油剤は、通常給油方式による金属加工の他、極微量油剤供給式切削・研削加・転造加工(MQL加工)などに適用可能である。
- [0230] 金属加工の種類としては、具体的には、切削加工、研削加工、転造加工、鍛造加工、プレス加工、引き抜き加工、圧延加工等が挙げられる。これらの中でも、第2実施形態にかかる金属加工用油剤は切削加工、研削加工、転造加工などの用途に非常に有用である。重加工、難加工、難加工材加工などの分野では、加工条件が近年更に厳しくなっていること、また、新規な被加工材料の開発が進められていることなどの理由から、金属加工油に対する要求性能は益々高くなっているが、第2実施形態にかかる金属加工用油剤はこれらの用途においてより顕著な効果を発揮する。
- [0231] 重加工としては、シェービング加工、深穴加工(BTA加工、ガンドリル加工等)、ブ

- ローチ加工、ネジ転造加工、ネジ研削加工、工具研削加工などが挙げられる。
- [0232] また、難加工としては、自動盤加工、内面旋削加工などが挙げられる。
- [0233] また、難加工材加工としては、ステンレス、インコネル、焼入れ鋼などの難加工材を加工するものが挙げられる。
- [0234] さらに、第2実施形態にかかる金属加工用油剤は、摺動面用油剤、軸受部分用油剤、油圧機器用油剤などの工作機械の加工部位以外の潤滑油剤として用いることが可能なものであり、従って工作機械の省スペース化、省エネルギー化を可能とする点で非常に有用である。
- [0235] なお、本発明でいう摺動面用油剤とは、切削・研削加工に用いられる工作機械が備える構成部材のうち、当接する2平面の摺動運動の案内機構に用いられる潤滑油剤をいう。例えば、ベッド上を移動可能なテーブル上に被加工部材を配置し、テーブルを移動させて切削・研削加工用工具へ向けて被加工部材を搬送する工作機械においては、テーブルとベッドとの間の摺動面が摺動面用油剤により潤滑される。また、ベッド上を移動可能な台上に切削・研削加工用工具を固定し、その台を移動させて工具を被加工部材に向けて移動させる工作機械においては、台とベッドとの間の摺動面が摺動面用油剤により潤滑される。
- [0236] このような摺動面用油には、摺動面での摩擦係数が小さいことやスティックスリップ 防止性が高いなどの摩擦特性が求められる。工作機械の加工テーブルなどの摺動 面においてスティックスリップが発生すると、その摩擦振動がそのまま被加工部材に 転写され、その結果加工精度が低下したり、あるいはその振動から工具寿命が低下 するなどの問題が生じる。本発明の金属組成物は、摺動面用油剤として用いた場合 にこれらの現象を十分に防止することが可能なものであるが、摩擦特性の点からはリ ン化合物を更に含有することが好ましい。
- [0237] また、軸受部分の潤滑には、油剤軸受潤滑とミスト軸受潤滑等の潤滑方法があるが、本発明の油剤組成物はこのどちらにも使用可能である。
- [0238] 油剤軸受潤滑とは、潤滑油を液体のまま軸受部に供給して当該部分の円滑な摺動を図る潤滑方式を意味し、潤滑油による軸受部の冷却等も期待できる。このような軸 受潤滑用の潤滑油剤としては、より高温部で使用されることから熱劣化が起きにくい

、つまり耐熱性に優れていることが要求されるが、第2実施形態にかかる金属加工用

PCT/JP2004/019040

76

WO 2005/063947

[0239] ミスト軸受潤滑とは、潤滑油をミスト発生装置により霧状にし、空気等の期待でその霧状の油を軸受部に供給して当該部分の円滑な摺動を図る潤滑方式を意味し、軸受部等の高温部では、空気等による冷却効果を期待できることから、近年の工作機械ではこの潤滑方式を採用している例が多い。このようなミスト潤滑用の潤滑油剤としては、より高温部で使用されることから熱劣化が起きにくい、つまり耐熱性に優れていることが要求されるが、本発明の油剤組成物はこのようなミスト軸受潤滑にも用いることができるものである。

油剤はこのような油剤軸受潤滑にも用いることができるものである。

- [0240] 油圧機器は、油圧にて機械の動作、制御を行うものであり、機械類の動作を司る油圧制御部分では潤滑、シール、冷却効果を期待される油圧作動油が使用される。油圧作動油は、潤滑油をポンプで高圧に圧縮し、油圧を発生させ、機器を動かすため、潤滑油に高い潤滑性と高い酸化安定性、熱安定性が求められるが、第2実施形態にかかる金属加工用油剤はこのような油圧作動油にも用いることができるものである。第2実施形態にかかる金属加工用油剤を油圧作動油兼用油として使用する場合には、その潤滑性をさらに向上させるために、リン化合物を更に含有することが好ましい。
- [0241] ここで、第2実施形態にかかる金属加工用油剤を用いた切削・研削加工方法の一 例について説明する。
- [0242] 図2は本発明において好適に用いられる工作機械の一例を示す説明図である。図 2に示す工作機械は、ベッド1上を矢印の方向に移動可能なテーブル2、並びに支持手段10に支持されており矢印の方向に回転可能な工具11を備えている。また、 給油タンク12には第2実施形態にかかる金属加工用油剤が収容されており、テーブル2上に配置された被加工部材3を切削・研削加工する際には、第2実施形態にかかる金属加工用油剤が加工油剤供給部13から加工部位に向けて供給される。また、 給油タンク12に収容された第2実施形態にかかる金属加工用油剤は、摺動面用油剤供給部14からベッド1とテーブル2との間の摺動面16に供給されると共に、軸受用油剤供給部15から支持手段10と工具11との間の軸受部に供給されて、摺動面16

及び軸受部17の潤滑が行われる。

- [0243] 上記の潤滑方法においては、第2実施形態にかかる金属加工用油剤を用いて、切削・研削加工部位、工作機械の摺動面、あるいは更に軸受部における潤滑を行うことによって、切削・研削加工における加工性の向上、作業効率の向上が達成される。
- [0244] また、詳細は図示していないが、給油タンク12に収容される第2実施形態にかかる 金属加工用油剤を、工作機械が備える油圧機器に供給して、油圧作動油として用いることもできる。さらに、給油タンク12に収容される第2実施形態にかかる金属加工用油剤を、工作機械が備えるギヤ部分に供給して、ギヤ油として用いることもできる。 実施例
- [0245] 以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は 以下の実施例に何ら限定されるものではない。
- [0246] [実施例1~18、比較例1~3]

実施例1~18及び比較例1~2においては、それぞれ以下に示す基油A~E及び添加剤a~cを用いて金属加工用油剤を調製した。基油A、B及びEの脂肪酸組成、総不飽和度、15℃における密度、40℃における動粘度、粘度指数、酸価及びヨウ素価、並びに基油C及びDの15℃における密度、40℃における動粘度、粘度指数、酸価及びヨウ素価を表1に示す。また、実施例1~15及び比較例1~3の各油剤の組成及び40℃における動粘度を表2~5に示す。

(基油)

A: 高オレイン酸菜種油

B: 高オレイン酸ひまわり油

C:オレイン酸メチル

D:ジイソデシルアジペート

E:菜種白しめ油

(添加剤)

a: トリクレジルホスフェート

b:硫化エステル

c:2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール。

[0247] 次に、実施例1〜18及び比較例1〜2の油剤を用いて以下の評価試験を実施した

[0248] [べたつき防止性の評価]

アルミ皿(100mm×70mm)上に油剤5mlを入れ、70℃の恒温槽に168時間静置した後、油剤が付着した部分のべたつきの程度を指触判断した。得られた結果を表2~5に示す。べたつき防止性の評価基準は以下の通りである。

A:べたつきは全くない

B: べたつきが全くないか、あっても極わずかである

C:べたつきがわずかにある

D:べたつきがある

E:べたつきが非常にある。

[0249] [潤滑性の評価(タッピング試験)]

各油剤及び比較標準油(DIDA:アジピン酸ジイソデシル)を交互に用いて、以下に示す条件でタッピング試験を行った。また、比較例3として、油剤を使用せずに圧縮空気のみを吹き付けて同様のタッピング試験を行った。

(タッピング条件)

工具:ナットタップM8(P=1.25mm)

下穴径: φ7.2mm

ワーク: S25C (t=10mm)

切削速度:9.0m/分

(油剤供給方式)

油剤:圧縮空気0.2MPa、油剤組成物25ml/hの条件で吹き付け

DIDA:圧縮空気を用いることなく、直接加工部位に4.3mL/分の条件で吹き付け

0

[0250] このようにして油剤及び比較標準油それぞれの場合のタッピングエネルギーを測定し、下記式を用いてタッピングエネルギー効率(%)を算出した。得られた結果を表2~5に示す。表中、タッピングエネルギー効率の値が高い程、潤滑性が高いことを意味する。

タッピングエネルギー効率(%)=(DIDAを用いた場合のタッピングエネルギー)/(油剤組成物を用いた場合のタッピングエネルギー)。

- [0251] (摺動面用油剤としての特性評価試験)
  - 図3に示す装置を用い、各油剤の摺動面用油剤としての特性を以下の手順で評価した。
- [0252] 図3に示す装置において、鋳鉄製のベッド1上と鋳鉄製のテーブル2との当接する面に油剤を滴下した。次に、テーブル2上に重鎮3bを配置して面圧200kPaとし、A / Cサーボメータ4、送りネジ5及び軸受け部を有する可動治具6で構成される駆動手段によりテーブル2を矢印の方向に往復運動させた。テーブル2を往復運動させる際には、制御盤7及び制御手段8により、送り速度400mm/min、送り長さ300mmとなるように制御した。このようにしてテーブル2を3往復させた後、4往復目のテーブル2と可動治具6との間の荷重をロードセル9によって測定し、得られた測定値に基づいてテーブルとベッドとが当接する面(案内面)の摩擦係数の平均値を求めた。得られた結果を表2~5に示す。
- [0253] (油圧作動油、軸受油及びギヤ油としての特性評価試験) 各油剤の油圧作動油、軸受油及びギヤ油としての特性を評価するために、耐摩耗 性評価試験を行った。
- [0254] 耐摩耗性評価試験においては、高速四球試験法により、回転数1800rpm、荷重3 92Nで30minの摩耗試験を行い、摩耗痕径を測定した。得られた結果を表2~5に 示す。
- [0255] (酸化安定性試験)

50mlスクリュー管に試料を25ml入れ、空気中、70℃で4週間加熱したときの酸価の変化量を測定した。得られた結果を表2~5に示す。

[表1]

			1	ı	ı	
		基油A	基油B	基油C	基油D	基油E
		高 オレイン 酸 菜 種 油	高 オレイン酸 ひまわり油	-	ジイソデシル アジペート	菜 種 白しめ 油
	オレイン酸	64	80	/		20
	リノール酸	20	8	] /		65
脂肪酸	パルミチン酸	5	7	] /		6
組成	ステアリン酸	2	3	] /		5
[質量%]	その他	9	2	] /		4
	炭素数 6~16 の脂肪酸	9	9			8
総不	飽 和 度	0.26	0.16	V	/	0.47
	おける密 度 :/cm³]	0.92	0.92	0.88	0.92	0.92
_	40℃における動 粘 度 [mm²/s]		39.5	4.5	1 4	35.6
粘 度 指 数		206	202	160	229	210
酸 価 [mgKOH/g]		0.04	0.08	0.10	0.01	0.04
3	ウ素 価	94.8	88	90	1	114

# [表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
	基油 A	100	95.00	95.0	99.5	47.25	47.25
	基油B	_	_	_	_	47.25	47.25
	基油 C	-	-	_	_	-	-
組成	基油 D	-	_	_	-	-	_
[質量%]	基油 E	ı	-	-	ı	ı	-
	添加剤a	_	5.0	_	_	_	2.0
	添加剤b	-	_	5.0	_	5.0	3.0
	添加剤c	-	-	-	0.5	0.5	0.5
	40℃における動 粘 度 「mm²/s]		39	39	39	39	39
べたつ	き防止性	С	С	С	Α	Α	Α
	滑性 : ルギー効 率 [%])	98	110	98	111	109	115
摩 撈 ( 平 均 摩	0.145	0.131	0.136	0.146	0.133	0.128	
耐 摩 耗 性 (摩 耗 痕 径 [μ m])		0.70	0.60	0.61	0.61	0.61	0.58
	安定性 :[mgKOH/g])	0.22	0.15	0.21	0.01	0.03	0.01

[表3]

		実施例 7	実施例8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
	基油 A	_	_	50.0	50.0	47.5	47.5
	基油B	100	95.0	ı	ı	-	_
	基油 C	-	_	50.0	_	47.5	_
組成	基油 D	ı	ı	ı	50.0	-	47.5
[質量%]	基油 E	ı	_	ı	1	_	_
	添加剤a	-	5.0	-	-	5.0	5.0
	添加剤b	-	-	-	_	_	_
	添加剤c	-	-	-	_	_	_
	ける動 粘 度 m²/s]	40	40	10	23	10	23
べたつき	き防止性	C	С	C	В	С	В
	滑性 シルギー効 率 [%])	98	110	98	105	115	119
摩 擦 特 性 (平 均 摩 擦 係 数)		0.147	0.133	0.145	0.142	0.128	0.127
耐 摩 耗 性 (摩 耗 痕 径 [μ m])		0.71	0.61	0.70	0.67	0.63	0.61
1	安定性 [mgKOH/g])	0.22	0.22	0.21	0.15	0.15	0.08

# [表4]

		実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
	基油 A	47.5	47.5	49.75	49.75	45.75	45.75
	基油B	_	ı	ı	-	_	_
	基油 C	47.5	ı	49.75	ı	45.75	_
組 成	基油 D	_	47.5	1	49.75	_	45.75
[質量%]	基油E	_	ı	ı	ı	_	_
	添加剤a	_	İ	1	1	2.0	2.0
	添加剤b	5.0	5.0	ı	ı	3.0	3.0
	添加剤 c	_	ı	0.5	0.5	0.5	0.5
_	ける動 粘 度 m²/s]	10	23	10	23	10	23
べたつき	き防止性	С	В	Α	Α	Α	Α
	滑性 : ルギー効 率 [%])	112	115	105	106	127	125
摩擦特性 (平均摩擦係数)		0.131	0.130	0.143	0.141	0.125	0.123
耐 摩 耗 性 (摩 耗 痕 径 [μ m])		0.63	0.60	0.68	0.68	0.56	0.54
	安定性 [mgKOH/g])	0.27	0.24	0.01	0.01	0.01	0.01

[表5]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
	基油 A	ı	ı	
	基油B	ı	ı	
	基油 C	100	-	
組成	基油 D	_	-	
[質量%]	基油E	_	100	油剤
	添加剤a	-	-	使 用 せず
	添加剤b	-	-	
	添加剤c	-	-	
40℃にお	ける動 粘 度	4.5	38	
[ m r	m²/s]	7.5	30	
べたつ	き防 止 性	Е	E	
	滑性 ベルギー効 率 [%])	93	80	80
摩 撈 (平 均 摩	0.156	0.148		
耐 摩 〔 〕 章 耗 痕	0.73	0.73		
	安定性 :[mgKOH/g])	0.42	0.45	

# [0256] [実施例19~30、比較例4~15]

実施例19~30及び比較例4~15においては、それぞれ表6に示す基油及び以下に示す添加剤を用いて、表7~11に示す組成を有する金属加工油組成物を調製した。なお、本実施例で用いた高オレイン酸菜種油、高オレイン酸ひまわり油及び菜種白しめ油は、実質的に脂肪酸とグリセリンとのトリエステルからなるものであり、当該トリエステルは表6に示した脂肪酸組成を有するものである。また、表7中、高オレイン酸菜種油、高オレイン酸ひまわり油及び菜種白しめ油の含有量は、本発明でいうトリエステルの含有量に相当する。

# (添加剤)

添加剤a: トリクレジルホスフェート(TCP)

添加剤b:硫化エステル

添加剤c:カルシウムスルホネート(Caスルホネート)

添加剤d:2,6-ジーtert-ブチルーp-クレゾール(DBPC)。

[表6]

		基油 A	基油B	基油 C	基油 D
利	種 類		高 オレイン 酸 菜 種 油	高 オレイン 酸 ひまわり油	菜種白しめ油
グリセリン	オレイン酸	_	64	80	20
<i>σ</i>	リノール酸	_	20	8	65
トリエステ ル	パルミチン酸	ı	5	7	6
における	ステアリン酸	Ī	2	3	5
脂 肪 酸 組 成 (質 量 %)	その他	-	9	2	4
炭 素 数 脂 肪 酯	全量に占める 6~16 の 後の割合 [量%)	-	9	9	8
総不	飽 和 度	ı	0.26	0.16	0.47
	おける密 度 / c m³)	0.86	0.92	0.92	0.92
40℃における動 粘 度 <sup>(mm²/s)</sup>		19.6	38.72	39.5	35.6
粘度	度指数	103	206	202	210
酸価 (mgKOH/g)		0.02	0.04	0.08	0.04
3 7	7素価	0	94.8	88	114

[0257] 次に、得られた金属加工油組成物について、以下の評価試験を行った。

## [0258] (タッピング試験)

実施例19、20及び比較例5の金属加工油組成物について、比較例4の金属加工油組成物を比較標準油として、加工性能を評価した。具体的には、実施例19、20又は比較例5の金属加工油組成物と、比較例4の金属加工油組成物とを交互に用いて、以下に示す条件でタッピング試験を行った。金属加工油組成物の加工部位への供給の際には、直接加工部位に4.3mL/分の条件で吹き付けた。

工具:ナットタップM8(P=1.25mm)

下穴径: φ 6.8mm

ワーク:S25C(t=10mm)

切削速度:9.0m/分。

[0259] 上記試験におけるタッピングエネルギーを測定し、下記式:

タッピングエネルギー効率(%) = (比較標準油を用いた場合のタッピングエネルギー) / (金属加工油組成物を用いた場合のタッピングエネルギー)

を用いてタッピングエネルギー効率(%)を算出した。得られた結果を表7に示す。表中、タッピングエネルギー効率の値が高い程、潤滑性が高いことを意味する。

[0260] また、実施例21~30及び比較例6~15の金属加工油組成物については、比較標準湯として比較例5の金属加工油組成物を用いたこと、並びに試験条件を以下の通りとしたこと以外は上記と同様にして、タッピング試験を行った。得られた結果を表8~11に示す。

工具:ナットタップM8(P=1.25mm)

下穴径: φ 7. 0mm

ワーク: SUS430(t=10mm)

切削速度:9.0m/分。

# [0261] (酸化安定性試験)

実施例19~30及び比較例4~15の金属加工油組成物について酸化安定性試験を行った。具体的には、JIS G 3532に規定するなまし鉄線(SWM-A、φ1.6mm、長さ400mm)と、JIS G 3102に規定する電解銅線(純度99.9%以上、φ1.6mm、長さ400mm)とをそれぞれ#100研磨紙で研磨し、JIS K 2514に規定する触媒巻線器でコイル状にした。このコイル状のなまし鉄線及び電解導線を、試験容器に秤取した試料45gに入れ、恒温槽中、120℃で14日間保持した。その後、0.8μフィルター(NIHON MILLIPORE ITD製)を用いて試料を濾過し、フィルター上に残ったスラッジ量を測定した。得られた結果を表7~11に示す。

### [0262] (摩擦特性評価試験)

図3に示す装置を用い、実施例21~30及び比較例6~15の金属加工油組成物の 摩擦特性を以下の手順で評価した。

[0263] 図3に示す装置において、鋳鉄製のベッド1上と鋳鉄製のテーブル2との当接する面に油剤を滴下した。次に、テーブル2上に重鎮3bを配置して面圧200kPaとし、A/Cサーボメータ4、送りネジ5及び軸受部を有する可動治具6で構成される駆動手段によりテーブル2を矢印の方向に往復運動させた。テーブル2を往復運動させる際には、制御盤7及び制御手段8により、送り速度400mm/min、送り長さ300mmとなるように制御した。このようにしてテーブル2を3往復させた後、4往復目のテーブル

2と可動治具6との間の荷重をロードセル9によって測定し、得られた測定値に基づいてテーブルとベッドとが当接する面(案内面)の摩擦係数の平均値を求めた。得られた結果を表8~11に示す。

# [0264] (耐摩耗性評価試験)

実施例21~30及び比較例6~15の金属加工油組成物について、高速四球試験 法により、回転数1800rpm、荷重392Nで30minの摩耗試験を行い、摩耗痕径を 測定して油剤の耐摩耗性を評価した。得られた結果を表8~11に示す。 [表7]

			実 施 例 1 9	実 施 例 20	比 較 例 4	比 較 例 5
	基油A	SAE10	79.76	79.76	99.70	79.76
			79.70	79.70	99.70	79.70
	基油B	ハイオレイック 菜 種 油	19.94	-	-	_
組成	基油 C	ハイオレイック ひまわり油	-	19.94	_	_
(質量%)	基油 D	菜種 白しめ油	-	ı	-	19.94
	添加剤a	TCP		ı	ı	
	添加剤b	硫 化 エステル	-	-	-	_
	添加剤c	Caスルホネート	_	-	_	_
	添加剤d	DBPC	0.30	0.30	0.30	0.30
40°C	における動 粘	度 (mm²/s)	28	28	2 1	27
タッピング試 験 タッピ		·グエネルギー効 率 (%)	117	121	100	110
酸化安定	と性 スラ	ッジ量 (mg/45g)	0.28	0.25	0.10	0.41

[表8]

			実 施 例 2 1	実施例 22	実 施 例 23	実 施 例 2 4	実 施 例 25
	基油A	SAE10	75.76	71.76	75.76	71.76	67.76
	基油 B	ハイオレイック 菜 種 油	18.94	17.94	18.94	17.94	16.94
組成	基油 C	ハイオレイック ひまわり油	-	_	-	-	-
(質量%)	基油 D	菜 種 白しめ油	-	-	-	_	-
	添加剤a	TCP	5.00	-	-	5.00	5.00
	添加剤b	硫 化 エステル	-	10.00	-	-	10.00
	添加剤c	Caスルホネート	_	_	5.00	5.00	_
	添加剤d	DBPC	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
40°C	における動粘	度 (mm²/s)	28	28	28	28	28
タッピング	試 験 タッピン	タッピングエネルギー効 率 (%)		116	106	120	125
酸化安定	『性 ス	スラッジ量 (mg)		3.50	1.20	0.45	2.60
摩 擦 特	性平	平均摩擦係数		0.135	0.141	0.128	0.121
耐摩 耗	性摩	耗 痕 径 ( μ m )	0.61	0.60	0.68	0.58	0.55

# [表9]

			実 施 例 2 6	実 施 例 2 7	実 施 例 28	実 施 例 2 9	実 施 例 30
	基油 A	SAE10	67.76	63.76	71.76	67.76	63.76
	基油 B	ハイオレイック 菜 種 油	16.94	15.94	17.94	16.94	15.94
組成	基油 C	ハイオレイック ひまわり油	ı	-	-	-	_
(質量%)	基油 D	菜種白しめ油	-	-	-	-	-
	添加剤a	TCP	-	5.00	5.00	-	5.00
	添加剤b	硫 化 エステル	10.00	10.00	-	10.00	10.00
	添加剤c	Caスルホネート	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	添加剤d	DBPC	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
40°C	における動料	度 (mm²/s)	28	28	28	28	28
タッピング	試 験 タッピン	タッピングエネルギー効 率 (%)		135	123	126	136
酸化安定	2性 ス	スラッジ量 (mg)		2.81	2.43	3.31	2.71
摩擦特	性 平	平均摩擦係数		0.120	0.122	0.126	0.119
耐摩耗	性摩	耗 痕 径 (μ m)	0.60	0.54	0.59	0.60	0.57

# [表10]

				比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
				6	7	8	9	10
	基	油 A	SAE10	94.70	89.70	94.70	89.70	84.70
	基	油В	ハイオレイック 菜 種 油	-	_	-	-	-
組成	基	油 C	ハイオレイック ひまわり油	-	_	-	-	_
(質量%)	基	油 D	菜 種 白しめ油	_	-	_	_	-
	添力	旧剤 a	TCP	5.00	-	-	5.00	5.00
	添力	ル剤 b	硫 化 エステル	-	10.00	-	_	10.00
	添力	и剤 c	Ca スルホネート	-	-	5.00	5.00	-
	添力	加剤 d	DBPC	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
40°C	におり	ナる動 粘	度 (mm²/s)	2 1	22	22	22	22
タッピング	タッピング試 験		タッピングエネルギー効 率 (%)		100	92	103	110
酸化安定	酸化安定性		ラッジ量 (mg)	0.42	3.50	1.31	0.34	2.89
摩擦特	性	平	均摩擦係数	0.146	0.142	0.149	0.142	0.135
耐摩耗	性	摩,	耗痕径 (μm)	0.63	0.64	0.70	0.63	0.61

# [表11]

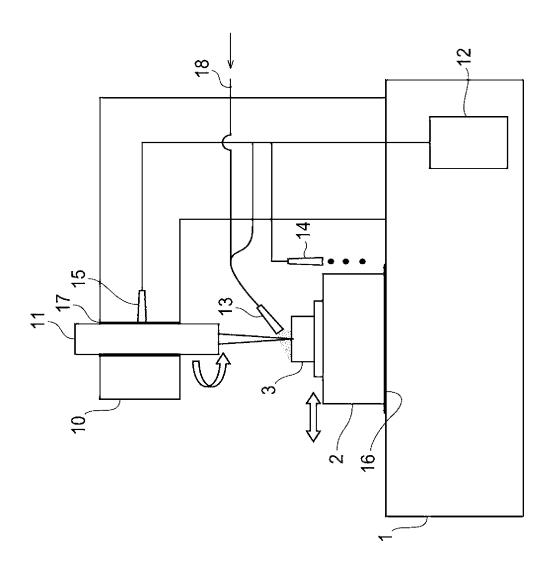
				比 較 例 11	比 較 例 1 2	比較例 13	比較例 14	比 較 例 15
	基油	I A	SAE10	84.70	79.70	71.76	67.76	63.76
	基油 B		ハイオレイック 菜 種 油	-	-	-	-	-
組成	基油 C		ハイオレイック ひまわり油	ı	-	-	-	-
(質量%)	基油	l D	菜 種 白しめ油	-	_	17.94	16.94	15.94
	添加:	剤 a	TCP	ı	5.00	5.00	-	5.00
	添加:	剤 b	硫 化 エステル	10.00	10.00	-	10.00	10.00
	添加:	剤 c	Ca スルホネート	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	添加:	剤 d	DBPC	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
40°C	における	る動 粘	度 (mm²/s)	22	23	28	28	28
タッピング	試験	タッピングエネルギー効 率 (%)		105	112	115	118	128
酸化安定	2 性	スラ	ラッジ量 (mg)	3.81	2.71	0.88	6.11	5.01
摩擦特	性	平均摩擦係数		0.144	0.131	0.128	0.131	0.128
耐摩耗	性	摩幕	耗痕径 (μm)	0.63	0.61	0.62	0.63	0.59

# 請求の範囲

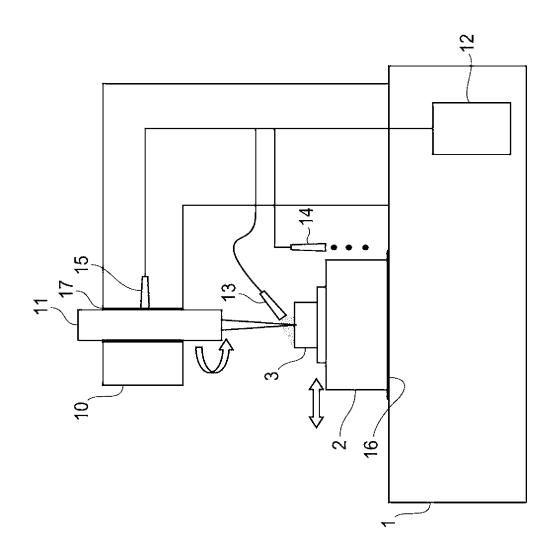
- [1] 脂肪酸とグリセリンとのトリエステルを含有する金属加工用油剤であって、 前記脂肪酸に占めるオレイン酸の割合が、脂肪酸全量を基準として、40~98質量 %であることを特徴とする金属加工用油剤。
- [2] 炭化水素油を更に含有し、 前記トリエステルの含有量が、組成物全量を基準として、1~50質量%であることを 特徴とする、請求項1に記載の金属加工用油剤。
- [3] 前記脂肪酸に占めるリノール酸の割合が、脂肪酸全量を基準として、1~60質量%であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の金属加工用油剤。
- [4] 前記脂肪酸に占める炭素数1~16の脂肪酸の割合が、脂肪酸全量を基準として、 0.1~30質量%であることを特徴とする、請求項1~3のうちのいずれか一項に記載 の金属加工用油剤。
- [5] 前記脂肪酸に占める炭素数6~16の脂肪酸の割合が、脂肪酸全量を基準として、 0.1~30質量%であることを特徴とする、請求項1~4のうちのいずれか一項に記載 の金属加工用油剤。
- [6] モノエステル及び/又はジエステルを更に含有することを特徴とする、請求項1~5 のうちのいずれか一項に記載の金属加工用油剤。
- [7] 切削加工用油剤、研削加工用油剤又は転造加工用油剤として用いられることを特徴とする、請求項1~6のうちのいずれか一項に記載の金属加工用油剤。
- [8] 重加工用油剤、難加工用油剤又は難加工材加工用油剤として用いられることを特徴とする、請求項1~7のうちのいずれか一項に記載の金属加工用油剤。
- [9] 極微量油剤供給式金属加工用油剤として用いられることを特徴とする、請求項1~8のうちのいずれか一項に記載の金属加工用油剤。

WO 2005/063947 PCT/JP2004/019040

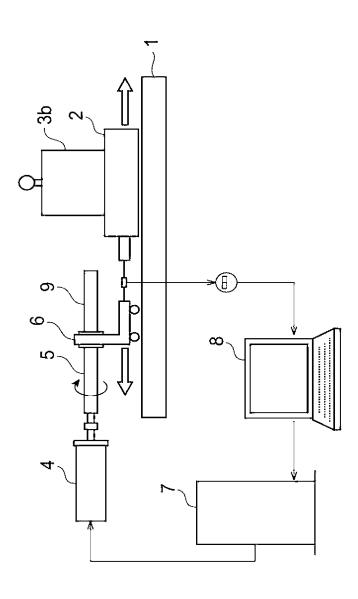
[図1]



[図2]



[図3]



### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C10M101/04, 111/02//B23Q11/10, 11/12, (C10M111/02, 101:02, 101:04, 105:02, 105:32), C10N30:00, 30:06, 30:10,40:02, 40:04, 40:08, 40:20, 50:04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C10M101/00-101/04, 105/02-105-06, 105/32-105/48, 111/02, 127/00-127/06, 129/68-129/84, 129/95, 159/04, 159/08, 169/04, C10N30:00, 30:06, 30:10, 40:02-40:04, 40:08,

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

#### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Further documents are listed in the continuation of Box C.

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/30945 A1 (Nippon Mitsubishi Oil Corp.), 03 May, 2001 (03.05.01),	1-9
Х	WO 01/88068 A1 (USINOR), 22 November, 2001 (22.11.01),	1-9
Х	WO 02/00815 A2 (RENEWABLE LUBRICANTS, INC.), 03 January, 2002 (03.01.02),	1-9
Х	JP 11-80764 A (Kyodo Yushi Co., Ltd.), 26 March, 1999 (26.03.99),	1-9
х	JP 8-311466 A (Fuji Oil Co., Ltd.), 26 November, 1996 (26.11.96),	1-9

* "A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&"	document member of the same patent family
Date	of the actual completion of the international search 24 March, 2005 (24.03.05)	Date	of mailing of the international search report 12 April, 2005 (12.04.05)
	e and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Aut	norized officer
Facs	mile No.	Tele	phone No.

X See patent family annex.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

## International application No. INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members PCT/JP2004/019040 WO 01/30945 A1 2001.05.03 CN 1337990 A JP 2001-192685 A JP 2001-192686 A JP 2001-192690 A JP 2001-192691 A KR 2001111486 A US 2002/0035043 A1 WO 01/88068 A1 2001.11.22 AU 200162413 A BR 200110908 A EP 1287097 A1 FR 2809116 A1 JP 2004-515564 A US 2004/0029749 A1 WO 02/00815 A2 2002.01.03 AU 200171565 A BR 200112081 A CN 1439045 A EP 1294833 A2 JP 2004-502023 A MX 2003000091 A US 6383992 B1 JP 11-80764 A 1999.03.26 (Family: none) JP 8-311466 A 1996.11.26 DE 69605853 T2 EP 744455 A2 US 5688749 A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/019040

Continuation of B. FIELDS SEARCHED  Minimum documentation searched (International Patent Classification (IPC))
Int.Cl <sup>7</sup> 40:20-40:24, 50:04, B23Q11/10-11/12
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
·

Form PCT/ISA/210 (extra sheet) (January 2004)

### 国際調査報告

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. 7

C10M 101/04, 111/02 // B23Q 11/10, 11/12

(C10M 111/02, 101:02, 101:04, 105:02, 105:32)

C10N 30:00, 30:06, 30:10, 40:02, 40:04, 40:08, 40:20, 50:04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. 7

C10M 101/00-101/04, 105/02-105/06, 105/32-105/48, 111/02, 127/00-127/06, 129/68-129/84, 129/95, 159/04, 159/08, 169/04,

C10N 30:00, 30:06, 30:10, 40:02-40:04, 40:08, 40:20-40:24, 50:04, B23Q 11/10-11/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2004年

日本国登録実用新案公報

1994-2005年

日本国実用新案登録公報

1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連する	5と認められる文献	
引用文献の		関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	WO 01/30945 A1 (日石三菱株式会社), 2001.05.03	1-9
х	WO 01/88068 A1 (USINOR), 2001.11.22	1-9
		(

## ✓ C欄の続きにも文献が列挙されている。

√ パテントファミリーに関する別紙を参照。

### \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

,	国際調査を完了した日 24.03.2005	国際調査報告の発送日 12.4.2005
	国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員) 山本昌広
	日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	山 本 昌 広 <u> </u>

C (続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/00815 A2 (RENEWABLE LUBRICANTS, INC.), 2002.01.03	1 - 9
X	JP 11-80764 A (協同油脂株式會社), 1999.03.26	1 — 9
X	JP 8-311466 A (不二製油株式会社), 1996.11.26	1 - 9
. •		
,		

WO 01/30945 A1	2001.05.03	CN 1337990 A
	•	JP 2001-192685 A
	•	JP 2001-192686 A
		JP 2001-192690 A
		JP 2001-192691 А
		KR 2001111486 A
		US 2002/0035043 A1
WO 01/88068 A1	2001. 11. 22	AU 200162413 A
		BR 200110908 A
		EP 1287097 A1
	•	FR 2809116 A1
		JP 2004-515564 A
		US 2004/0029749 A1
WO 02/00815 A2	2002. 01. 03	AU 200171565 A
110, 02/00010 M2	2002.01.00	BR 200112081 A
		CN 1439045 A
		EP 1294833 A2
		JP 2004-502023 A
	ì	MX 2003000091 A
		US 6383992 B1
	•	
JP 11-80764 A	1999. 03. 26	ファミリーなし
JP 8-311466 A	1996. 11. 26	DE 69605853 T2
		DD 744455 10
· ·		EP 744455 A2